

Ein Beitrag zur Bestimmung der molekularen
Konstanten des Poly-N-vinyl-carbazols in Lösung

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Springer

aus Dresden

1963

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

Ein Beitrag zur Bestimmung der molekularen
Konstanten des Poly-N-vinyl-carbazols in Lösung

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

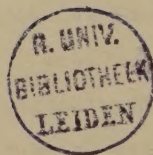
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Springer

aus Dresden

600 1116 A 5



Eingereicht: 8. Januar 1963

Tag der mündlichen Prüfung: 5. März 1963

1. Gutachter: Professor Dr.rer.nat. Kurt Ueberreiter
2. Gutachter: Professor Dr.rer.nat. Klaus Vetter

Promotion am: **24. Juli 1963**

Die vorliegende Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr.rer.nat. Kurt Ueberreiter angefertigt. Es ist mir ein besonderes Anliegen, ihm für die interessante Themenstellung und für seine großzügige Förderung herzlich zu danken.

Der Max-Planck-Gesellschaft und der Fritz-Thyssen-Stiftung danke ich für die Gewährung von Stipendien, durch die sie mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>1. Einleitung</u>	7
<u>2. Grundlagen</u>	8
2.1 Streulichtmessungen	8
2.2 Viskositätsmessungen	10
2.3 Zweiter osmotischer Virialkoeffizient	11
2.4 Molekülgestalt	15
2.41 Bestimmung von Knäueldimensionen aus Lichtstreuungsmessungen	20
2.42 Bestimmung von Knäueldimensionen aus Viskositätsmessungen	22
<u>3. Apparatives</u>	24
3.1 Streulichtphotometer	24
3.2 Differentialrefraktometer	26
3.3 Viskosimeter	27
3.4 Testmessungen	27
<u>4. Präparate und Lösungsmittel</u>	28
4.1 Polymerisation des N-Vinylcarbazols	28
4.2 Fraktionierung des Poly-N-vinyl-carbazols	30
4.3 Lösungsmittel	32
<u>5. Meßergebnisse</u>	33
5.1 Brechungsinkrement	33
5.2 Streuintensitäten und ZIMM-Diagramme	34
5.3 Viskosität	67

<u>6. Auswertung und Diskussion</u>	69
6.1 Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung . . .	69
6.2 Zweiter osmotischer Virialkoeffizient . . .	72
6.3 Trägheitsradius	83
<u>7. Zusammenfassung</u>	87
<u>8. Übersicht über häufig verwendete Formelzeichen</u> .	89
<u>9. Literaturverzeichnis</u>	91

1. Einleitung

Poly-N-vinyl-carbazol hat in den letzten Jahren besonderes technisches Interesse erlangt. Es zeichnet sich gegenüber anderen synthetischen Polymeren durch eine sehr hohe Wärmebeständigkeit (ca. 150°C) und durch vorzügliche elektrische Eigenschaften über einen großen Temperatur- und Frequenzbereich aus. Es hat deshalb weite Anwendung insbesondere in der Elektrotechnik gefunden. Die Eigenschaften eines Polymeren hängen weitgehend von seinem Molekulargewicht ab. Sehr einfach und schnell läßt sich das Molekulargewicht durch Messung der Viskositätszahl bestimmen. Da es sich hierbei aber um eine relative Methode handelt, ist die Aufstellung einer Eichkurve durch Vergleich mit einer Absolutmethode erforderlich. Durch Lichtstreuungsmessungen wird eine Formel zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Viskositätszahl (STAUDINGER-Indices) aufgestellt. Die Herstellung geeigneter Fraktionen des Poly-N-vinyl-carbazols ist dazu Voraussetzung und wird beschrieben.

Aus Lichtstreuungsmessungen bei verschiedenen Temperaturen läßt sich die Temperaturableitung des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten bestimmen und damit ergeben sich die differentiellen Größen der Verdünnungsenthalpie und -entropie. Lichtstreuungsmessungen ermöglichen es auch, den mittleren Trägheitsradius eines Polymermoleküls in Lösung zu messen. Die Abhängigkeit dieser Parameter vom Molekular-

gewicht, der Temperatur und dem zweiten osmotischen Virialkoeffizienten erlaubt es, bestimmte theoretische Grundannahmen experimentell zu prüfen.

2. Grundlagen

2.1 Streulichtmessungen

Die Ausführung von Streulichtmessungen wurde in einer vorangegangenen Arbeit ¹⁾ beschrieben. Es werden daher im folgenden nur die zur Auswertung notwendigen Beziehungen angegeben. Nach DEBYE ²⁾ gilt für Messungen bei vertikal polarisiertem Primärlicht im RAYLEIGH-Bereich

$$(1) \quad \frac{k \cdot c}{R_9} = \frac{1}{M} + \frac{2 \cdot B \cdot c}{R \cdot T} + \frac{3 \cdot C \cdot c^2}{R \cdot T} + \dots$$

mit

$$(2) \quad k = \frac{4 \pi^2 \cdot n_1^2}{N_L \lambda_o^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 f.$$

Der Korrekturfaktor f für optisch anisotrope Molekeln ergibt sich nach CABANNES ³⁾ aus der Depolarisation zu

$$(3) \quad f = \frac{6 + 6 \cdot \Delta u}{6 - 7 \cdot \Delta u}.$$

Nach den Überlegungen von KRISHNAN ⁴⁾ läßt sich Δu aus dem Quotienten der Streuintensitäten für horizontales und vertikales Primärlicht bei $\vartheta = 90^\circ$ bestimmen.

In Formel (1) entsprechen B und C nach der Schwankungstheorie von SMOLUCHOWSKI ⁵⁾ und EINSTEIN ⁶⁾ den Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes.

Für Molekeln $\lambda > \frac{\lambda}{20}$ folgt nach ZIMM ⁷⁾ aus der Gleichung von DEBYE (1) durch Einführung der winkelabhängigen Streufunktion $P(\vartheta)$

$$(4) \quad \frac{k \cdot c}{R \cdot \vartheta} = \frac{1}{P(\vartheta)M} + \frac{2 \cdot B \cdot c}{R \cdot T} + \frac{3 \cdot C \cdot c^2}{R \cdot T} + \dots$$

FLORY und BUECHE ⁸⁾ formulieren noch eine winkelabhängige Streufunktion $Q(\vartheta)$ für den zweiten Virialkoeffizienten und erhalten damit

$$(5) \quad \frac{k \cdot c}{R \cdot \vartheta} = \frac{1}{P(\vartheta)M} + 2 \cdot Q(\vartheta) \frac{B}{R \cdot T} c + \dots$$

Für die Streufunktionen $P(\vartheta)$ und $Q(\vartheta)$ gilt $P(0) = Q(0) = 1$. Die Ermittlung des Molekulargewichtes, des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten und der Streufunktion $P(\vartheta)$ erfolgt durch Auftragung der Meßdaten in einem geeigneten Maßstab nach ZIMM ⁷⁾. Dabei folgt das Molekulargewicht aus dem Ordinatenabschnitt und die Steigung der Geraden $\vartheta = 0$ liefert den zweiten Virialkoeffizienten

$$(6) \quad A_2 = \frac{1}{2} \lim_{c \rightarrow 0} \frac{d}{dc} \left(\lim_{\vartheta \rightarrow 0} \frac{k \cdot c}{R(\vartheta)} \right) .$$

Zur Ermittlung des Trägheitsradius siehe Kapitel 2.41.

2.2 Viskositätsmessungen

Zwischen der spezifischen und der relativen Viskosität besteht der folgende Zusammenhang ^{58, 67)}:

$$(7) \quad \eta_{\text{spez.}} = \eta_{\text{rel.}} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

wobei die Viskositäten der Lösung η bzw. des Lösungsmittels η_0 aus den Durchflußzeiten der Lösung und des Lösungsmittels bestimmt werden. Die Viskositätszahl $[\eta]$ ergibt sich durch Extrapolation der Werte für $\eta_{\text{spez.}}/c$ nach $c = 0$ oder nach $\eta_{\text{spez.}} = 0$. Die Steigungskonstanten dieser Kurven lassen sich häufig nach einer empirischen Gleichung von SCHULZ und BLASCHKE ⁹⁾

$$(8) \quad \frac{\eta_{\text{spez.}}}{c} = [\eta] (1 + k_{\text{SB}} \eta_{\text{spez.}})$$

berechnen, in der man nach einem Vorschlag von HUGGINS ¹⁰⁾ auf Grund einer Entwicklung der spezifischen Viskosität in eine Reihe nach steigenden Potenzen der Konzentration, die nach dem zweiten Glied abgebrochen ist, $\eta_{\text{spez.}}$ durch $[\eta]c$ ersetzen kann und somit

$$(9) \quad \frac{\eta_{\text{spez.}}}{c} = [\eta] (1 + k_{\text{H}} [\eta] c)$$

erhält. Für sehr kleine Konzentrationen sollte $k_{\text{SB}} = k_{\text{H}}$ sein. Es ist interessant zu prüfen, wie diese Steigungskonstanten für Poly-N-vinyl-carbazol mit den Erfahrungen an anderen Systemen übereinstimmen ^{11, 12, 13, 14)}.

2.3 Zweiter osmotischer Virialkoeffizient

Zur Beschreibung der Verhältnisse bei Polymerlösungen ist es erforderlich, die Gültigkeit der VAN'T HOFF'schen Gleichung für den osmotischen Druck mit Hilfe des Virialansatzes zu erweitern:

$$(10) \quad \Pi = \frac{R \cdot T}{M} c + B \cdot c^2 + C \cdot c^3 + \dots$$

Daraus ergibt sich

$$(11) \quad \Pi = R \cdot T \left(\frac{c}{M} + \frac{B}{R \cdot T} c^2 + \frac{C}{R \cdot T} c^3 + \dots \right)$$

und mit $A_2 = B/R \cdot T$, $A_3 = C/R \cdot T$ u.s.w.

$$(12) \quad \Pi = R \cdot T \left(\frac{c}{M} + A_2 \cdot c^2 + A_3 \cdot c^3 + \dots \right)$$

Je nach dem vorliegenden Problem ist es eine Frage der Zweckmäßigkeit, welcher der beiden Ansätze anzuwenden ist. Daß die thermodynamischen Größen, die sich durch die Messung des osmotischen Druckes ergeben, auch aus den Meßdaten der Lichtstreuung erhalten werden können, wurde im vorangegangenen Kapitel erwähnt.

Es liegen zahlreiche Theorien vor, die das Verhalten des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 in Polymerlösungen zu beschreiben versuchen, insbesondere seine Abhängigkeit vom Molekulargewicht, Lösungsmittel und der Temperatur. Theorien von FLORY ¹⁵⁾ und ZIMM ¹⁶⁾ verlangen, daß der zweite Virialkoeffizient A_2 in einer

polymerhomologen Reihe mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt, was auch Experimente an verschiedenen Systemen gezeigt haben^{12, 13, 17, 18, 19, 20)}. Zahlreiche Arbeiten zur statistischen Thermodynamik von Polymerlösungen^{16, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29)} vermochten es aber bisher noch nicht, unabhängig von der Art der Lösungen (exo- oder endotherm) den Gang des zweiten Virialkoeffizienten mit dem Molekulargewicht richtig wiederzugeben. Kürzlich leiteten SOTOBAYASHI und UEBERREITER³⁰⁾ eine sehr einfache Gleichung für den Zusammenhang zwischen dem zweiten Virialkoeffizienten A_2 und dem Molekulargewicht ab, die sie durch eigene Messungen und auf Grund der Ergebnisse anderer Autoren bestätigen konnten. Diese Gleichung scheint sowohl für exotherme als auch für endotherme Lösungen gültig zu sein. Die Meßergebnisse der vorliegenden Arbeit ermöglichen es, die Gleichung von SOTOBAYASHI und UEBERREITER zu prüfen.

Da das chemische Potential des Lösungsmittels in direkter Beziehung zum osmotischen Druck steht

$$(13) \quad \Delta\mu_1 = -\pi V_1$$

und das chemische Potential außerdem durch die GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung mit der differentiellen Enthalpie und Entropie der Verdünnung verknüpft ist

$$(14) \quad \Delta\mu_1 = \Delta H_1 - T \Delta S_1,$$

ergibt sich aus der Messung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes bzw. des seitlichen Streulichtes die Möglichkeit, die Werte der differentiellen Enthalpie und Entropie der Verdünnung zu berechnen. Aus (10) und (13) erhält man

$$(15) \quad \Delta\mu_1 = - \left(\frac{R \cdot T}{M} c + B \cdot c^2 \right) \cdot V_1 .$$

Da

$$(16) \quad \frac{\Delta H_1}{T^2} = - \left(\frac{\partial \Delta\mu_1 / T}{\partial T} \right)$$

ist, folgt daraus für ΔH_1

$$(17) \quad \Delta H_1 = (B' \cdot T - B) \cdot c^2 V_1$$

und unter Berücksichtigung der Beziehung

$$(18) \quad \Delta S_1 = - \left(\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial T} \right)$$

für ΔS_1

$$(19) \quad \Delta S_1 = \left(\frac{R}{M} c + B' \cdot c^2 \right) \cdot V_1 .$$

Dabei ist die Potenzreihe für den osmotischen Druck nach dem zweiten Glied abgebrochen worden. Besonders übersichtlich geben REIK und GEBERT ³¹⁾ die Berechnung der thermodynamischen Funktionen aus dem zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes und dessen Temperaturableitung an (vergl. dazu u.a. auch ^{32, 33)}). Bei den zitierten Autoren werden neben der realen Lösung

die Grenzfälle der idealen ($B = B' = 0$), athermischen ($\Delta H_1 = 0 \equiv \Delta H_1^{\text{id.}}$) und regulären ($\Delta S_1 = \frac{R}{M} c \cdot V_1 \equiv \Delta S_1^{\text{id.}}$) Lösung abgehandelt und die für Hochpolymerlösungen besonders interessanten Verhältnisse bei der Thetatemperatur nach FLORY ²¹⁾ beschrieben. Bekanntlich verschwindet bei der Thetatemperatur der zweite Virialkoeffizient, was das Auftreten des Idealwertes für das chemische Potential zur Folge hat. Das kommt im Gegensatz zur idealen Lösung aber dadurch zustande, daß eine endliche Verdünnungswärme durch eine gleich große Zusatzentropie kompensiert wird. Lösungen, bei denen das zutrifft, bezeichnet man daher zweckmäßig als pseudoideal oder indifferent ³³⁾. Messungen der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes und der Lichtstreuung haben ergeben, daß in der Umgebung der Thetatemperatur besonders große Verdünnungswärmen und Verdünnungsentropien auftreten ^{32, 34, 35, 36)}.

Zur Beurteilung des thermodynamischen Verhaltens von Hochpolymerlösungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Zusatzgrößen oder Exzessfunktionen zu definieren, die die Abweichung vom idealen Verhalten angeben:

$$(20) \quad \mu_1^E = \Delta \mu_1 - \Delta \mu_1^{\text{id.}} = - B c^2 \cdot V_1$$

$$(21) \quad H_1^E = \Delta H_1 - \Delta H_1^{\text{id.}} = (B' \cdot T - B) c^2 \cdot V_1$$

$$(22) \quad S_1^E = \Delta S_1 - \Delta S_1^{\text{id.}} = B' \cdot c^2 \cdot V_1$$

Wenn bei einer pseudoidealen Lösung $B = 0$ ist, wohl aber endliche Werte der Verdünnungsentropie und -enthalpie bzw. deren Zusatzgrößen existieren, wird die Aufspaltung des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten in einen Enthalpie- und einen Entropieterm verständlich ³⁷⁾

$$(23) \quad B = B_H + B_S .$$

Nach dem angegebenen Berechnungsverfahren ergeben sich folgende Beziehungen:

$$(24) \quad B = - \frac{\mu_1^E}{c^2 v_1}$$

$$(25) \quad B_H = - \frac{H_1^E}{c^2 v_1} = B - B' \cdot T$$

$$(26) \quad B_S = \frac{S_1^{E \cdot T}}{c^2 v_1} = B' \cdot T .$$

Auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich die Werte für B , B_H und B_S bei fünf verschiedenen Temperaturen und die Änderung dieser Größen mit dem Molekulargewicht angeben.

2.4 Molekülgestalt

Die Gestalt der Makromoleküle bestimmt weitgehend die Eigenschaften der Hochpolymerlösungen. Das unverzweigte lineare Makromolekül besitzt keine feste Form, sondern ist, wie KUHN ³⁸⁾ als erster zeigen konnte, geknäuelte.

Wegen der mehr oder minder freien Drehbarkeit um die Valenzbindungen und eines von 180° abweichenden Valenzwinkels β , kann das Molekül sehr verschiedene Formen annehmen. Für die Gesamtheit aller möglichen Formen hat man die Bezeichnung "statistisches Knäuel" eingeführt, wodurch die Unregelmäßigkeit und Zufälligkeit der Form betont wird. Die mathematische Beschreibung dieser Verhältnisse erfolgt mit Hilfe der Irrflugstatistik. Da in einem Polymermolekül, beispielsweise in einer C-C-Kette, durch den festen Valenzwinkel die Richtung der jeweils nächsten C-C-Achse nur auf einem Kegelmantel liegen kann, dessen Lage durch die vorherige C-C-Achse gegeben ist, ist die Forderung nach einer völlig freien Beweglichkeit in allen Richtungen nicht erfüllt. Aus diesem Grunde denkt man sich das Knäuel aus Segmenten aufgebaut, wobei zu einem Segment so viele Monomereinheiten gehören, daß für jedes Segment die Bedingung der völlig freien Beweglichkeit nach allen Richtungen erfüllt ist. Mit Hilfe dieser Vorstellung ergeben sich die folgenden charakteristischen Größen eines statistischen Knäuels:

1. Länge eines Moleküls h (Abstand der Fadenenden)
2. Länge eines statistischen Kettensegments A
3. Zahl der Kettensegmente N
4. Zahl der Monomeren pro Kettensegment n
5. Polymerisationsgrad P
6. Trägheitsradius r (Abstand der i -ten Einheit

(z.B. Grundmolekül oder Kettenatom) vom
Schwerpunkt des Knäuels)

Entsprechend der statistischen Formenmannigfaltigkeit
führt man für die Länge h und den Radius r die qua-
dratischen Mittelwerte aus allen möglichen Formen ein:

$$\begin{array}{lcl} (\overline{h^2})^{1/2} & = \text{mittlere Länge} & \\ (\overline{r^2})^{1/2} & = \text{mittlerer Trägheitsradius} & \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} (\overline{h^2})^{1/2} \\ (\overline{r^2})^{1/2} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{des Faden-} \\ \text{moleküls} \end{array}$$

Für das vorliegende "Irrflug"-Problem gilt streng für alle
Werte von N

$$(27) \quad \overline{h^2} = N \cdot A^2 .$$

Die mittlere Länge $(\overline{h^2})^{1/2}$ steigt also mit $N^{1/2}$ an.

Da $P = N \cdot n$ ist, ist die mittlere Länge somit auch der
Wurzel aus dem Polymerisationsgrad und damit natürlich
auch der Wurzel aus dem Molekulargewicht proportional:

$$(28) \quad (\overline{h^2})^{1/2} = \text{konst. } \overline{M}^{1/2}$$

(KUHNsches Wurzelgesetz)

Nach obiger Definition ergibt sich für den mittleren
Trägheitsradius

$$(29) \quad (\overline{r^2})^{1/2} = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i^2 \right)^{1/2}$$

Dieser ist von der Zahl n und dem Abstand l der Ketten-
atome, dem Valenzwinkel $(180^\circ - \beta)$, der Art und Zahl der

Substituenten und bei einem realen Knäuel noch von der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel abhängig. Wie in Kapitel 2.41 gezeigt wird, läßt sich mit Hilfe von Lichtstreuungsmessungen der mittlere Trägheitsradius bestimmen. In zahlreichen Veröffentlichungen von Molekülparametern aus Lichtstreuungsmessungen wurden bisher Fadenendenabstände angegeben. Dabei wird die Gültigkeit einer von DEBYE ^{39, 40)} stammenden Beziehung zwischen dem mittleren Längenquadrat und dem mittleren Trägheitsradienquadrat vorausgesetzt:

$$(30) \quad \overline{r^2} = \frac{\overline{h^2}}{6}$$

Dieser einfache Zusammenhang besteht aber nur bei einem statistischen Knäuel, wie es durch die Irrfluggleichung beschrieben wird. Die realen Knäuel weichen abhängig von der Konstitution der Kette, dem Lösungsmittel und der Temperatur mehr oder weniger stark von diesem Modell ab. Die Irrflugbedingungen setzen voraus, daß die einzelnen Teilstücke der Irrflugbahn sich beliebig oft kreuzen können, ohne sich dabei in irgendeiner Weise zu beeinflussen. Da aber das Fadenmolekül ein bestimmtes Eigenvolumen besitzt, kann nicht ein Raum, der von einem Kettenstück eingenommen wird, gleichzeitig von einem anderen Teil der Kette besetzt werden (Raumerfüllungseffekt). Außerdem führen die Wechselwirkungen zwischen dem Fadenmolekül und dem Lösungsmittel zu einem

Solvatationsgleichgewicht. Besteht eine große Wechselwirkung zwischen den Segmenten des Fadenmoleküls und dem Lösungsmittel, so weitet das um die Kette gelagerte Lösungsmittel das Molekül auf, was bei kurzen Fadenmolekülen zu einer Entknäuelung führen kann, und bei geringer Wechselwirkung knäuelst sich das Molekül stark zusammen ⁴¹⁾. In einem pseudoidealen oder indifferenten Lösungsmittel (Thetatemperatur) treten keine Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Makromolekül auf. Hier wird das ausgeschlossene Volumen definitionsgemäß gleich Null. Dann liegt ein scheinbar kräftefreies Knäuel vor, das die Voraussetzungen der Irrflugstatistik erfüllt. Nur für diese Bedingungen gilt der oben gezeigte einfache Zusammenhang zwischen dem Fadenendenabstand und dem Trägheitsradius eines Polymermoleküls. Die veröffentlichten Werte für die Fadenendenabstände sind aber keineswegs alle Messungen entnommen, die an einem Thetapunkt ausgeführt wurden. Auf diesen Fehler machten kürzlich SCHULZ und KIRSTE ⁴²⁾ aufmerksam.

FOX und FLORY ^{43, 44)} haben einen Expansionskoeffizienten α definiert, der die Abweichung des mittleren Trägheitsradius vom Trägheitsradius bei der Thetatemperatur angibt:

$$(31) \quad \alpha = \left(\frac{\overline{r^2}}{r^2_{\theta}} \right)^{1/2}$$

Der Expansionskoeffizient α ist eine Funktion des

zweiten osmotischen Virialkoeffizienten: $\alpha = f(A_2)$.
Es soll in dieser Arbeit die Expansion des Molekülknäuels mit steigender Temperatur, d.h. steigendem A_2 und die Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius gezeigt werden.

Auch das KUHNsche Wurzelgesetz ist ein Idealgesetz, welches nur bei der Thetatemperatur erfüllt werden dürfte. Auf Grund statistisch-thermodynamischer Überlegungen ist zu erwarten, daß bei positivem zweiten Virialkoeffizienten der Exponent von M größer als 0,5 ist ⁴⁵⁾, was auch schon wiederholt experimentell bestätigt werden konnte ^{46, 47)}.

2.41 Bestimmung von Knäueldimensionen aus Lichtstreuungsmessungen

Die Streufunktion $P(\vartheta)$ in Formel (4) ergibt sich nach DEBYE ⁴⁸⁾ und KUHN ⁴⁹⁾ für Molekülknäuel mit einheitlicher Kettenlänge zu

$$(32) \quad P(\vartheta) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} - (1 - x))$$

mit

$$(33) \quad x = 16 \pi^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \left(\frac{r^2}{\lambda^2} \right)$$

Für den Winkel 90° gilt dann

$$(34) \quad P(90) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} - (1 - x))$$

$$(35) \quad x = 16 \pi^2 \sin^2 45^\circ \left(\frac{r^2}{\lambda^2} \right)$$

Aus Formel (4) folgt für $1/M \cdot P(\vartheta)$

$$(36) \quad \frac{1}{M \cdot P(\vartheta)} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{k \cdot c}{R(\vartheta)}$$

und für $1/P(90)$

$$(37) \quad \frac{1}{P(90)} = M \lim_{c \rightarrow 0} \frac{k \cdot c}{R(90)}$$

Den Wert von $1/P(90)$ kann man also direkt aus dem ZIMM-Diagramm ausrechnen, nachdem man das Molekulargewicht M (aus dem Ordinatenabschnitt $= 1/M$) mit dem Wert von $k \cdot c/R(90)$ von der Grenzkurve für $c = 0$ multipliziert. SCHULZ und KIRSTE⁴²⁾ tragen zur Kontrolle $k \cdot c/R(90)$: $k \cdot c/R(0)$ gegen c auf und extrapolieren nach $c = 0$. Nach Gleichung (4) ergibt sich ebenfalls $1/P(90)$:

$$(38) \quad \left(\frac{k \cdot c/R(90)}{k \cdot c/R(0)} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1/M \cdot P(90)}{1/M} = \frac{1}{P(90)}$$

Wie schon erwähnt gilt die Funktion (32) exakt nur für Molekülknäuel einheitlicher Kettenlänge, sie kann aber in der Praxis für fraktionierte Proben angesetzt werden. Die nach Gleichung (32) aus $P(90)$ erhaltenen Trägheitsradien sind z-Mittel (Zentrifugenmittel).

2.42 Bestimmung von Knäueldimensionen aus Viskositäts- messungen

Auch für die Auswertung von Reibungsmessungen haben unabhängig voneinander KIRKWOOD und RISEMAN⁵⁰⁾ sowie DEBYE und BUECHE^{39, 51)} Formeln abgeleitet, die es gestatten, Knäueldimensionen eines Polymermoleküls in Lösung zu berechnen. Nach DEBYE und BUECHE gilt die folgende Beziehung:

$$(39) \quad [\eta] = \phi \frac{(\overline{r^2})^{3/2}}{M}$$

mit

$$(40) \quad \phi = \frac{4\pi}{3} (1,054 \cdot \frac{\sqrt{6}}{2})^3 N_L \bar{\phi}(\sigma)$$

Der Faktor 1,054 dient zur Umrechnung des Radius einer Kugel mit konstanter Dichte auf den Trägheitsradius.

Außerdem wurde das Molekulargewicht des Polymermoleküls eingeführt. $\bar{\phi}(\sigma)$ ist ein von der Durchlässigkeit des Knäuels abhängiger Parameter, welcher am Theta-punkt den Wert 2,5 annimmt (undurchdringliche Kugel).

$[\eta]$ ist dabei in $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ gemessen.

FOX und FLORY^{52,53)} berechneten $\bar{\phi}$ am Thetapunkt zu $3,1 \cdot 10^{24}$ unter der Annahme, daß $\bar{\phi}(\sigma)$ für statistische Knäuel konstant ist (dieser Wert ergibt sich aus dem FLORYschen $2,1 \cdot 10^{21}$, wenn man statt des Fadenendenabstandes den Trägheitsradius einführt). Sie nahmen an,

daß es sich dabei um eine universelle Konstante handelt.

SCHULZ ⁵⁴⁾ führte eine Berechnung mit Hilfe eines Stäbchenmodells durch und erhielt für $\bar{\phi}$ den Wert $2,4 \cdot 10^{24}$.

Auch andere Autoren haben $\bar{\phi}$ -Werte angegeben, die SCHULZ und KIRSTE ⁴²⁾ tabellarisch zusammengestellt haben.

Niedrigere $\bar{\phi}$ -Werte berechnen sich für das System Polystyrol/Benzol aus den Messungen von KUNST ⁵⁵⁾.

Nach der genannten Zusammenstellung scheint $\bar{\phi}$ keine universelle Konstante zu sein und ist vielmehr nach der ursprünglichen Annahme von DEBYE von der Durchlässigkeit der Knäuel anhängig.

Die Abweichung vom statistischen Knäuel berücksichtigt PETERLIN ⁵⁶⁾ durch die Einführung einer Größe ε , die den Trägheitsradius mit dem Fadenendenabstand durch die Beziehung

$$(41) \quad \overline{h^2} = (2 + \varepsilon)(3 + \varepsilon) \overline{r^2}$$

verknüpft. Für das statistische Knäuel ist $\varepsilon = 0$.

ε läßt sich aus dem Exponenten a der Viskositätsgleichung (46) ermitteln, es gilt:

$$(42) \quad \varepsilon = \frac{2}{3} (a - \frac{1}{2})$$

PTITSYN und EISNER ⁵⁷⁾ berechneten die Konstante $\bar{\phi}$ für zunehmendes ε bzw. a (vergl. dazu auch ⁵⁸⁾). Danach nimmt $\bar{\phi}$ mit wachsendem ε bzw. a ab. Für $a = 0,5$ ergibt sich die folgende Gleichung:

$$(43) \quad [\eta] = 2,84 \cdot 10^{23} \frac{(\overline{h^2}_{\theta})^{3/2}}{M} = 4,17 \cdot 10^{24} \frac{(\overline{r^2}_{\theta})^{3/2}}{M}$$

Für beliebige Temperaturen gilt:

$$(44) \quad [\eta] = \Phi(\epsilon) \frac{(\overline{h^2})^{3/2}}{M}$$

Eine andere Möglichkeit, die Aufweitung des Knäuels zu erfassen, ergibt sich durch die Einführung des Expansionskoeffizienten von FLORY ^{43, 44)}

$$(45) \quad [\eta] = \Phi_{\theta} \frac{(\overline{r^2}_{\theta})^{3/2}}{M} \alpha^3$$

KURATA und YAMAKAWA ⁵⁹⁾ geben einen niedrigeren Wert (2,34) für den Exponenten von α an. Eine Prüfung dieser Formel setzt aber die Kenntnis des Trägheitsradius bei der Theta-temperatur voraus.

3. Apparatives

3.1 Streulichtphotometer

Die Streulichtmessungen wurden in einem Streulichtphotometer nach CANTOW ⁶⁰⁾ durchgeführt. In einer vorangegangenen Arbeit ¹⁾ ist die Aufstellung dieser Apparatur beschrieben und dabei wurde ein technischer Fehler festgestellt, der exakte Untersuchungen unmöglich machte. Dem Hersteller dieses Gerätes (Firma Netheler & Hinz G.m.b.H., Hamburg) gelang es, diesen Fehler weitgehend zu beheben,

obwohl das Gerät noch bei sehr großen Winkeln nicht richtig arbeitet. Das ist aber insofern unbedeutend, da der Meßbereich ausreicht, um genaue Angaben über die gewünschten Größen machen zu können. Nach der obengenannten Überprüfung des Streulichtphotometers durch die Firma Netheler & Hinz hatten wir noch zwei Fehler bemerkt, die sich aber leicht beheben ließen. Erstens änderte sich der Dunkelstrom des Multipliers nach Belichtung in der Weise, daß der Galvanometerzeiger nicht mehr auf Null zurückfiel. Es mußte durch Vergrößerung des Regelbereiches der Dunkelstromkompensation Abhilfe geschaffen werden. Zweitens stellten wir einen Herstellungsfehler beim Interferenzfilter für die blaue Quecksilberlinie (436 nm) fest. Bei ca. 380 nm trat ein zweites Maximum der Durchlässigkeit auf. Bekanntlich werden diese unerwünschten Durchlaßbereiche dadurch beseitigt, daß man entsprechende Farbgläser aufkittet. In unserem Falle absorbierte das aufgekittete Farbglas die Linie 366 nm offenbar nicht stark genug. Deshalb wurde in den Lichtstrahl noch ein Filter gebracht, welches den Durchlaßbereich für die Wellenlänge 366 nm fast völlig verdeckt (Farbglas GG 13 3mm, Schott & Gen., Mainz). Die Durchlässigkeit dieses Farbglasses beträgt bei 366 nm etwa 0,3 %, bei 436 nm 92 % und bei 546 nm 93 %. Wir verloren dadurch also für die Wellenlängen 436 und 546 nm maximal 10 % an Empfindlichkeit.

Beim Übergang zu einem Lösungsmittel unbekannter Absolutstreuung ist die sog. Brechungsindexkorrektur ⁶¹⁾ erforderlich, die aber bei der verwendeten Apparatur nicht ausreicht. KIRSTE und SCHULZ ⁶²⁾ arbeiten mit dem gleichen Streulichtphotometer und beschreiben eine Methode zur Eichung, die unabhängig von den genannten Autoren bei den Testmessungen (vergl. Kapitel 3.4) auch angewandt wurde. Die Eichung erfolgte mit einem von CANTOW vermessenen Polystyrol ¹⁾.

3.2 Differentialrefraktometer

Das Brechungsinkrement wurde mit einem Differentialrefraktometer nach BRICE und HALWER ⁶³⁾ bestimmt, welches die Phoenix Precision Instrument Company in Philadelphia herstellt. Die Genauigkeit dieses Gerätes liegt etwa bei drei Stellen in der sechsten Dezimale. Das Gerät ist mit monochromatischen Filtern für die Hg-Linien 436 und 546 nm ausgerüstet. Es enthält eine um 180° drehbare Küvette, die in zwei Abteilungen (für Lösung und Lösungsmittel) unterteilt ist. Das Gerät wird mit Rohrzuckerlösungen bestimmter Konzentrationen geeicht, deren Brechungsinkremente Tabellen von BROWNS und ZURBAN ⁶⁴⁾ zu entnehmen sind. Dazu hat man eine Na-Lampe zu verwenden. Durch einen halbdurchlässigen Al-Spiegel, der auf der optischen Bank in 45°-Stellung zur optischen Achse angeordnet ist, ist es möglich, entweder die Hg-Lampe oder eine außen angebrachte Na-Lampe zu visieren. Die drehbare Küvette befindet sich in einem

heizbaren Mantel, dessen Temperaturkonstanz wir mit einem Unlaufthermostaten erreichten. Bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln werden die Messungen dadurch erschwert, daß bei höheren Temperaturen das Lösungsmittel an der Küvettenwand bis zum Deckel und unter die Auflageflächen des Deckels kriecht. Dadurch beginnen die Meßwerte ganz erheblich zu streuen. Eine Verminderung dieses Effektes erreicht man dadurch, daß man unter die Deckelplatte an einer Ecke einen Streifen Aluminiumfolie bringt, wodurch diese leicht angewinkelt wird. In unseren benzolischen Lösungen war es möglich, bis 35°C das Brechungsinkrement mit der Genauigkeit dieses Refraktometers zu messen.

3.3 Viskosimeter

Die Bestimmung der Viskosität erfolgte in einem Viskosimeter nach UMSTÄTTER ⁶⁵⁾. Die Kapillare hatte einen Durchmesser von 0,5 mm und eine Länge von 38 cm. Der mittlere Geschwindigkeitsgradient berechnete sich nach SCHULZ ⁶⁶⁾ zu 1110 sec^{-1} , was nahe genug an Null ist ^{58, 67)}. Ein HAGENBACHfehler von ca. 0,8 % wurde vernachlässigt. Lösungsmittel und Lösungen wurden vor der Messung durch Glasfritten in Kolben filtriert, die in der Apparatur nach THURMOND ⁶⁸⁾ von Staubteilchen befreit worden waren.

3.4 Testmessungen

Im Jahre 1960/61 wiederholte das Polytechnic Institute

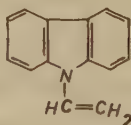
of Brooklyn einen Test aus dem Jahre 1953⁶⁹⁾, in dem es drei Polystyrol-Fractionen an entsprechende Institute verschickte und eine Molekulargewichtsbestimmung nach den verschiedenen zur Verfügung stehenden Methoden ausführen ließ. Eine Beteiligung an diesem Test zeigte, daß sowohl die Messungen der Streuintensität und des Brechungsinkrementes, als auch der Viskositätszahl mit den Ergebnissen zahlreicher anderer Autoren befriedigend übereinstimmten⁷⁰⁾.

4. Präparate und Lösungsmittel

4.1 Polymerisation des N-Vinylcarbazols

Um eine Molekulargewichts-Viskositätsformel für einen großen Anwendungsbereich aufstellen zu können, sind Fractionen erforderlich, die ein weites Molekulargewichtsgebiet umfassen. Es war besonders schwierig, Poly-N-vinyl-carbazol von hohem Polymerisationsgrad herzustellen.

N-Vinylcarbazol



Mol.-Gew. 193,25

stellte uns freundlicherweise die Badische Anilin- & Soda-fabrik zur Verfügung. Es hatte einen Schmelzpunkt von 57°C. Eine Reinigung durch Umkristallisieren aus Methanol hat sich am besten bewährt⁷¹⁾. Nach dreimaliger Ausführung dieser Operation erhält man eine farblose, kristalline

Substanz vom Schmelzpunkt 69°C . Reinigungsversuche durch Vakuumdestillation scheiterten an der dabei einsetzenden Polymerisation. Es ist eine Eigenschaft des N-Vinyl-carbazols, sich am Licht zu verfärben. Verfärbungen wurden auch an Fraktionen des Poly-N-vinyl-carbazols ¹⁾ von niedrigem Polymerisationsgrad festgestellt, die mehrere Wochen dem Tageslicht ausgesetzt waren. Es muß angenommen werden, daß monomere oder sehr niedermolekulare Bestandteile diese Verfärbung verursachen. Um Lichtstreuungsmessungen durch die Verfärbungen nicht zu beeinflussen, ist eine Aufbewahrung der Polymerisate in braunen Flaschen ratsam. Bei Versuchen zur Wahl eines sowohl optisch als auch kinetisch und thermodynamisch geeigneten Lösungsmittels fiel auf, daß alle Poly-N-vinyl-carbazollösungen mit Lösungsmitteln, die in irgendeiner Form Halogen enthalten, sich am Licht verfärben.

Die thermische Polymerisation ist das beliebteste Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten für physikalisch-chemische Untersuchungen, da sie die saubersten Produkte liefert. N-Vinylcarbazol wurde in Bombenrohren geschmolzen und als indifferentes Gas Stickstoff eingeleitet. Nach möglichst schnellem Zuschmelzen der Rohre erfolgte die Polymerisation bei den in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen. Bekanntlich liefern hohe Polymerisationstemperaturen niedrige Molekulargewichte und umgekehrt. Deshalb

wurde versucht, durch eine über einen langen Zeitraum ausgedehnte Polymerisation bei ca. 2°C über dem Schmelzpunkt des monomeren N-Vinylcarbazols zu hohen Polymerisationsgraden zu gelangen, aber dieser Versuch brachte keinen Erfolg. Von diesen Schwierigkeiten berichten auch deutsche Patentschriften ⁷²⁾, in denen die BASF das Verfahren zur Herstellung von Blockpolymerisaten des N-Vinylcarbazols angibt. Um Polymerisate von hohem Molekulargewicht zu erhalten, werden dort Katalysatoren angegeben (insbesondere Di-tert.-butylperoxyd und Azoisobuttersäure-dinitril) (vergl. auch ⁷³⁾). Die BASF stellte uns ein nach ihrem Verfahren hergestelltes Produkt von hohem Polymerisationsgrad zur Verfügung, wofür wir ihr unseren besonderen Dank aussprechen möchten.

4.2 Fraktionierung des Poly-N-vinyl-carbazols

Die Fraktionierung des Poly-N-vinyl-carbazols erfolgte nach der Methode der fraktionierten Fällung in der von UEBERREITER und Mitarbeitern ⁷⁴⁾ beschriebenen Apparatur. Die in Kapitel 4.1 erwähnten Schwierigkeiten machten mehrere Ansätze zur Fraktionierung erforderlich. Dabei wurden die einzelnen Ansätze immer so weit fraktioniert, bis angenommen werden konnte, daß der Anschluß an den nächsten Ansatz gefunden ist. Die Zusammensetzung der Ausgangspolymerisate ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Fällungen wurden bei ca. 25°C vorgenommen. Nach Erwärmen auf ca. 60°C erfolgte die Gleichgewichtsein-

Ansatz	Menge PVCA [g]	Polym. temp. [°C]	Polym. dauer [Min]	Lösungs- mittel	Menge Lsgm. [cm ³]	Fällungs- mittel
I	300	220	240	Tetra- hydro- furan	6000	Wasser
II	200	100	240	Tetra- hydro- furan	6000	Wasser
	50	150	240			
	50	170	240			
III	82	? BASF	? BASF	Benzol	5000	Methanol

Tabelle 1

stellung ebenfalls bei ca. 25⁰C. Die abgezogenen Gelphasen wurden in benzolischer Lösung mit Methanol umgefällt. Bei ca. 100⁰C erfolgt die Trocknung der Fraktionen bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumtrockenschrank. Trägt man die Gramm ausgefälltes Polymeres gegen die zugegebenen Kubikzentimeter Fällungsmittel auf, so ergeben sich Kurven, wie eine in Abbildung 1 als Beispiel für den Ansatz I angegeben ist.

Die Bezeichnung der Fraktionen enthält als römische Zahl die Nummer des Fraktionierungsansatzes und als arabische Zahl die Nummer der Fraktion. Dabei weist eine Dezimale bei der arabischen Zahl darauf hin, daß diese Fraktion erneut in Unterfraktionen zerlegt worden ist, wobei die Nummer der Unterfraktion durch die Dezimale charakterisiert wird.

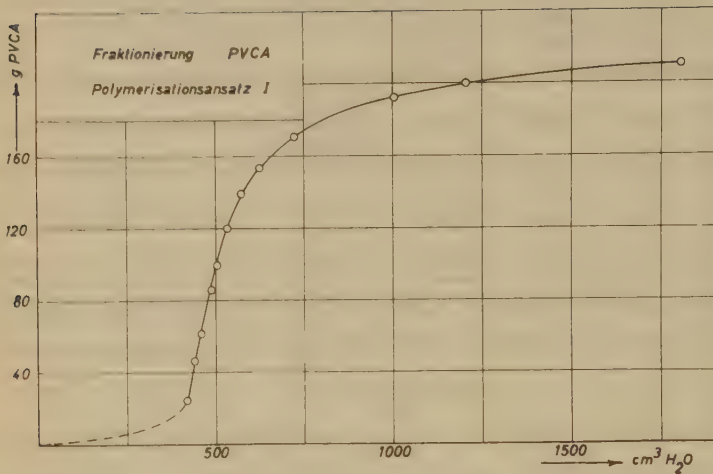


Abb. 1

4.3 Lösungsmittel

Als Lösungsmittel für die Streulichtmessungen diente Benzol (p.a.) der Firma E. Merck, welches zur Trocknung über P_2O_5 gekocht und abdestilliert wurde. Das Destillat wurde über Natriumdraht aufbewahrt. Die Differenz der Brechungsindices zwischen Poly-N-vinyl-carbazol ⁷⁵⁾ und Benzol ist genügend groß, um das Brechungsinkrement genau bestimmen zu können. Für die Viskositätsmessungen wurde das Benzol p.a. in der von der Firma E. Merck gelieferten Form verwendet.

5. Meßergebnisse

5.1 Brechungsinkrement

Das Brechungsinkrement dn/dc wurde für die Wellenlängen 436 bzw. 546 nm bei drei verschiedenen Temperaturen 25, 30 und 35°C gemessen. Die Brechungsinkremente für 40 und 45°C ergeben sich aus diesen Meßwerten durch Extrapolation. Dabei wird die lineare Abhängigkeit des Brechungsinkrementes von der Temperatur vorausgesetzt, wie es für andere Systeme 76) nachgewiesen werden konnte. Die in Tabelle 2 angegebenen Brechungsinkremente sind Mittelwerte über zahlreiche Einzelmessungen an verschiedenen Fraktionen des Poly-N-vinyl-carbazols, nachdem festgestellt wurde, daß Abweichungen des Brechungsinkrementes bei verschiedenen Fraktionen in der Größenordnung der Meßgenauigkeit des Apparates lagen. Tabelle 2 enthält weiterhin den Brechungsindex des Benzols für die verschiedenen Temperaturen und die sich nach Gleichung (2) ergebenden Konstanten k für die beiden Wellenlängen.

Temp. [°C]	n_1 (Benzol)		dn/dc		$k \cdot 10^6$	
	436 nm	546 nm	436 nm	546 nm	436 nm	546 nm
25	1,51984	1,50225	0,219 ₀	0,195 ₀	2,011	0,632
30	1,51648	1,49900	0,222 ₀	0,198 ₀	2,057	0,649
35	1,51313	1,49575	0,225 ₀	0,201 ₀	2,104	0,665
40	1,50977	1,49250	0,228 ₀	0,204 ₀	2,151	0,683
45	1,50642	1,48925	0,231 ₀	0,207 ₀	2,198	0,700

Tabelle 2

5.2 Streuintensitäten und ZIMM-Diagramme

Für die einzelnen Fraktionen sind im folgenden die absoluten Streuintensitäten für zwei Wellenlängen (436 und 546 nm) und fünf Temperaturen bei den verschiedenen Winkeln für vier Konzentrationen angegeben, die sich aus Messungen bei vertikal polarisiertem Primärlicht ergeben haben (Tabellen 3 bis 12).

PVCA III/1						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
c [g/100cm ³]		0,0535	0,0531	0,0528	0,0525	0,0521
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	266,0	253,4	245,4	236,4	233,0
	45	195,1	186,0	179,9	173,7	170,5
	60	145,2	137,3	132,1	128,0	126,1
	75	114,5	108,8	104,9	102,0	100,0
	90	94,9	91,3	88,2	85,5	84,3
	105	80,4	76,5	73,7	72,7	70,4
	120	72,5	69,3	66,1	64,5	63,1
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	96,6	95,0	91,2	89,0	86,5
	45	76,7	73,5	70,4	68,6	66,8
	60	61,4	59,1	56,4	55,1	53,5
	75	50,0	48,0	45,7	44,7	43,3
	90	42,2	40,5	38,7	38,0	36,6
	105	37,3	35,9	34,2	33,6	32,5
	120	33,9	33,1	31,6	31,0	30,0
c [g/100cm ³]		0,0958	0,0952	0,0946	0,0940	0,0934
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	423,4	398,0	380,4	369,4	358,4
	45	312,0	294,0	281,5	272,5	265,5
	60	240,0	227,3	218,5	212,0	207,0
	75	191,0	183,0	173,9	168,7	164,0
	90	159,6	150,8	144,8	140,8	137,2
	105	139,7	132,1	125,6	124,1	120,4
	120	125,1	118,7	112,9	111,7	111,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	154,6	145,8	140,6	134,8	131,6
	45	125,3	118,0	113,7	109,3	106,5
	60	100,0	94,4	90,7	87,1	85,5
	75	82,6	81,2	75,4	72,4	70,7
	90	70,6	67,5	65,3	62,8	61,5
	105	63,4	60,2	58,1	55,9	55,0
	120	58,0	55,7	53,6	51,6	50,8

Tabelle 3a

PVCA III/1						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
c [g/100cm ³]		0,1531	0,1521	0,1512	0,1502	0,1493
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	577,4	540,0	508,0	492,0	425,4
	45	445,0	415,0	393,0	377,5	365,0
	60	353,0	326,0	310,0	298,5	290,0
	75	282,5	267,0	255,5	246,5	240,0
	90	237,7	226,7	215,7	209,2	203,2
	105	210,0	199,9	190,0	184,0	178,0
	120	191,9	182,2	173,8	168,0	163,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	216,3	201,7	189,3	182,8	174,8
	45	176,9	166,5	157,4	152,3	145,8
	60	146,8	138,0	131,0	127,7	121,9
	75	123,0	115,8	110,4	107,0	102,7
	90	105,7	99,8	95,3	92,6	88,8
	105	94,5	89,4	85,4	83,0	80,0
	120	87,0	82,1	78,5	76,5	73,8
c [g/100cm ³]		0,2663	0,2647	0,2631	0,2614	0,2597
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	750,4	684,0	644,0	607,4	575,0
	45	610,0	564,0	529,0	504,0	481,0
	60	495,0	458,0	402,0	414,0	410,5
	75	432,0	397,0	378,0	353,0	340,5
	90	372,0	335,7	317,2	308,7	298,7
	105	318,0	299,0	287,0	276,0	268,0
	120	302,0	280,0	262,5	254,0	246,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	289,5	254,5	244,3	220,0	218,0
	45	244,0	225,5	210,1	199,0	190,1
	60	210,8	195,5	184,2	174,9	167,6
	75	183,2	171,0	161,0	153,1	147,6
	90	161,7	150,8	142,8	135,8	130,9
	105	145,7	136,9	129,1	123,2	119,6
	120	136,2	126,0	120,0	114,8	111,3

Tabelle 3b

PVCA III/5						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
c [g/100cm ³]		0,0861	0,0855	0,0850	0,0845	0,0839
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	294,0	279,0	264,4	261,8	257,4
	45	247,0	235,5	227,0	222,0	218,5
	60	207,0	196,3	189,0	183,2	180,3
	75	172,0	162,9	157,0	152,6	150,3
	90	146,9	139,8	134,8	131,3	129,8
	105	131,1	124,0	119,5	116,5	114,4
	120	115,4	110,7	109,1	101,7	100,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	102,5	98,0	95,0	90,0	90,6
	45	90,2	85,7	83,8	81,1	79,5
	60	79,1	77,7	73,5	71,4	70,0
	75	69,8	67,5	65,5	63,5	62,1
	90	62,8	60,2	58,2	56,1	55,2
	105	56,6	54,5	52,8	50,7	50,0
	120	50,7	50,6	49,0	46,5	45,3
c [g/100cm ³]		0,1461	0,1452	0,1443	0,1434	0,1425
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	424,0	405,0	384,9	370,8	358,4
	45	358,0	342,0	326,0	314,5	306,0
	60	303,0	290,0	279,5	270,0	262,5
	75	262,0	252,0	239,5	231,0	225,0
	90	226,7	217,7	207,5	200,2	194,2
	105	202,0	194,0	185,2	178,0	172,8
	120	182,0	177,5	168,9	158,0	158,2
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	148,8	142,0	136,0	130,8	127,8
	45	135,5	129,1	124,0	118,9	115,8
	60	125,3	114,0	109,8	105,2	102,6
	75	108,9	101,8	100,0	94,0	92,0
	90	95,5	93,5	87,8	84,7	82,8
	105	86,4	83,6	80,5	77,6	75,8
	120	80,9	77,6	75,0	72,1	70,5

Tabelle 4a

PVCA III/5						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
c [g/100cm ³]		0,2842	0,2825	0,2807	0,2789	0,2772
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	609,0	554,0	521,8	505,4	483,4
	45	545,0	500,0	466,0	454,0	433,0
	60	475,0	440,0	412,5	400,0	385,0
	75	417,0	398,0	364,0	355,0	342,0
	90	368,8	345,3	327,3	319,8	309,3
	105	334,0	320,5	297,0	291,5	281,0
	120	308,0	290,0	274,0	261,0	260,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	225,6	206,0	194,3	183,0	180,4
	45	209,0	191,3	182,0	172,9	166,1
	60	193,5	178,1	169,0	160,5	155,3
	75	177,0	163,0	155,0	147,1	142,6
	90	160,0	149,2	142,3	135,3	131,0
	105	149,2	138,5	132,0	126,1	122,0
	120	135,9	130,4	125,0	119,0	112,0
c [g/100cm ³]		0,3200	0,3181	0,3161	0,3141	0,3121
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	639,5	587,4	552,9	525,4	502,9
	45	574,0	529,0	496,5	471,0	450,5
	60	515,0	461,0	440,0	417,5	412,5
	75	442,0	429,0	395,0	372,5	362,5
	90	402,5	367,7	349,7	336,7	325,7
	105	363,0	342,0	318,0	306,5	296,5
	120	326,0	319,5	298,5	283,0	274,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	244,2	223,2	208,0	195,8	190,2
	45	225,5	205,5	194,0	183,1	174,0
	60	206,0	191,9	180,5	171,0	162,7
	75	190,5	176,4	166,0	157,2	150,1
	90	174,6	161,7	152,3	145,3	138,8
	105	161,7	150,0	141,9	135,0	129,5
	120	148,4	141,0	133,1	127,7	122,0

Tabelle 4b

PVCA III/5,3						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
c [g/100cm ³]		0,1067	0,1061	0,1054	0,1048	0,1041
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	286,0	274,0	269,0	253,0	253,5
	45	249,5	244,0	237,5	225,3	223,5
	60	220,0	213,0	209,5	200,0	193,0
	75	189,0	185,7	178,0	171,2	167,0
	90	163,9	161,8	153,1	150,1	148,5
	105	147,0	145,3	136,5	134,2	130,3
	120	134,1	130,1	124,3	123,0	118,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	99,9	95,0	96,8	93,5	91,4
	45	92,4	87,5	87,6	85,0	84,0
	60	83,7	81,0	81,5	77,7	75,6
	75	76,0	72,5	70,9	70,7	67,5
	90	70,4	66,2	65,3	63,6	61,4
	105	64,2	60,2	58,5	58,4	55,9
	120	58,6	56,0	53,7	53,5	51,5
c [g/100cm ³]		0,1480	0,1472	0,1463	0,1453	0,1444
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	371,9	354,4	336,9	312,3	315,9
	45	321,0	306,0	291,0	283,5	275,5
	60	280,0	269,0	257,0	249,5	242,0
	75	246,5	235,0	225,0	218,0	212,0
	90	216,2	206,7	198,7	192,2	186,3
	105	195,0	186,3	178,0	172,8	168,2
	120	180,0	171,3	164,0	159,2	155,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	128,2	121,0	120,5	116,5	112,7
	45	121,0	114,0	110,0	106,9	102,3
	60	108,8	102,5	99,4	96,1	95,3
	75	97,8	92,9	90,5	89,8	86,7
	90	89,3	85,1	82,8	81,6	77,3
	105	82,8	78,5	76,5	74,0	72,2
	120	77,6	73,5	71,6	69,2	67,3

Tabelle 5a

PVCA III/5,3						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
c [g/100cm ³]		0,2715	0,2699	0,2682	0,2669	0,2648
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	520,4	483,9	464,9	427,5	414,0
	45	472,5	440,5	418,0	401,0	386,0
	60	413,5	390,5	372,0	357,5	344,5
	75	370,5	348,0	334,0	322,0	312,0
	90	331,8	313,8	300,8	291,3	283,3
	105	303,0	285,5	277,0	266,5	259,5
	120	280,0	265,5	255,5	248,0	241,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	195,5	181,5	171,5	162,8	156,3
	45	181,2	170,0	161,8	153,5	148,0
	60	168,4	159,7	151,8	144,1	138,9
	75	156,8	146,7	140,0	133,0	128,1
	90	144,7	135,4	128,9	123,0	118,9
	105	135,0	126,3	120,9	115,7	111,9
	120	127,7	120,0	109,7	109,5	103,8
c [g/100cm ³]		0,3904	0,3880	0,3856	0,3831	0,3807
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	593,4	549,4	515,9	491,4	470,4
	45	560,0	506,0	476,0	448,0	428,0
	60	520,0	456,0	445,0	428,0	407,5
	75	469,0	428,5	405,5	392,5	373,0
	90	425,0	393,5	373,0	361,0	344,5
	105	393,0	358,0	356,5	333,5	318,0
	120	365,5	338,0	318,0	311,0	294,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	235,5	217,7	205,5	189,5	183,2
	45	222,5	203,0	193,5	182,1	174,0
	60	207,0	195,0	182,0	171,0	162,3
	75	195,0	182,3	168,9	160,9	153,4
	90	182,4	167,9	157,8	150,8	143,8
	105	171,8	158,7	149,1	142,5	136,0
	120	162,2	150,0	141,6	135,8	129,8

Tabelle 5b

PVCA III/6,1						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
c [g/100cm ³]		0,1177	0,1169	0,1162	0,1155	0,1148
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	190,9	185,2	179,4	176,9	173,9
	45	176,7	170,3	166,1	162,5	160,6
	60	158,8	153,9	149,5	146,6	144,4
	75	144,2	139,5	135,8	132,9	132,0
	90	132,0	127,9	124,7	122,2	120,5
	105	120,7	117,1	115,2	110,1	108,3
	120	111,0	107,9	105,9	101,9	100,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	64,5	62,2	60,9	59,5	59,0
	45	60,9	58,8	57,7	56,6	56,4
	60	58,0	55,9	54,6	53,4	53,1
	75	54,4	52,4	51,0	50,0	49,5
	90	50,6	48,9	47,8	46,7	46,4
	105	48,0	46,3	45,2	44,2	43,9
	120	45,0	43,1	42,1	41,5	41,2
c [g/100cm ³]		0,1419	0,1411	0,1402	0,1393	0,1384
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	219,9	213,4	205,9	201,4	196,4
	45	204,5	198,8	191,9	187,0	183,5
	60	185,8	180,0	173,9	169,2	166,0
	75	168,3	162,7	157,9	153,5	151,0
	90	154,3	149,6	144,8	140,8	137,8
	105	141,5	139,0	134,9	130,9	128,2
	120	130,5	130,4	123,2	118,7	116,5
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	75,2	72,5	71,3	68,6	67,9
	45	71,2	68,3	67,2	65,6	65,0
	60	67,9	64,6	64,0	61,9	61,2
	75	63,6	61,1	60,3	58,3	57,3
	90	59,8	57,7	56,6	54,8	54,0
	105	56,8	53,8	52,3	51,9	51,0
	120	53,3	50,7	49,5	48,4	48,1

Tabelle 6a

PVCA III/6,1						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
ρ [g/100cm ³]		0,2968	0,2949	0,2931	0,2913	0,2894
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	361,5	347,4	332,4	320,4	310,4
	45	338,0	322,0	307,0	297,5	288,0
	60	316,0	297,0	287,5	278,0	269,0
	75	292,0	277,3	266,0	258,0	249,0
	90	269,7	256,2	245,7	238,2	230,7
	105	251,0	238,7	229,0	222,5	215,5
	120	236,5	224,5	217,5	209,5	203,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	135,0	125,0	121,1	115,0	112,5
	45	129,0	122,0	115,8	111,3	107,9
	60	121,0	114,1	109,0	104,7	102,8
	75	114,2	108,0	103,4	99,3	96,4
	90	107,9	102,0	97,8	94,8	92,1
	105	102,8	97,5	93,5	90,5	87,4
	120	98,4	93,4	89,5	86,4	83,8
ρ [g/100cm ³]		0,3858	0,3838	0,3810	0,3787	0,3762
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	415,0	390,0	371,5	360,0	347,9
	45	395,5	370,0	352,5	338,0	324,5
	60	367,5	345,5	332,0	321,0	305,5
	75	344,0	322,0	308,0	297,0	287,5
	90	319,2	300,2	286,2	276,7	267,2
	105	298,5	281,0	269,0	259,5	250,2
	120	281,0	265,5	254,0	247,0	236,8
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	159,0	147,3	142,0	134,0	130,0
	45	155,1	144,8	137,5	129,0	126,2
	60	146,6	136,0	130,2	124,1	119,3
	75	139,0	129,0	123,3	117,6	114,3
	90	131,6	122,8	117,0	112,2	108,7
	105	125,2	117,6	111,9	107,1	103,9
	120	120,4	113,0	108,0	103,2	100,0

Tabelle 6b

PVCA III/6						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
c [g/100cm ³]		0,1145	0,1138	0,1131	0,1124	0,1116
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	157,4	153,4	149,2	145,4	144,4
	45	145,0	140,9	136,5	133,3	132,5
	60	132,8	128,9	125,0	122,6	121,0
	75	122,5	118,3	115,4	112,5	112,5
	90	109,2	107,3	105,0	102,0	103,2
	105	100,6	98,7	96,5	93,5	93,2
	120	94,3	93,6	89,9	87,0	86,9
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	51,6	50,5	49,5	48,1	47,4
	45	49,9	48,4	47,5	46,4	45,6
	60	46,7	45,5	44,6	43,7	42,8
	75	43,9	42,7	42,1	40,9	40,3
	90	41,5	40,2	39,5	38,7	38,0
	105	39,4	38,3	37,0	35,7	36,0
	120	37,4	36,2	35,2	33,7	34,0
c [g/100cm ³]		0,1686	0,1675	0,1665	0,1654	0,1644
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	212,4	205,2	199,4	194,2	190,4
	45	198,0	190,0	184,7	180,0	176,0
	60	181,0	173,8	168,9	164,0	161,5
	75	166,3	159,8	155,9	151,1	148,5
	90	153,7	147,2	144,1	140,3	137,2
	105	139,4	137,6	134,8	130,9	128,0
	120	130,7	127,5	126,2	119,7	120,9
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	71,6	69,3	67,2	66,2	64,8
	45	68,1	65,9	64,8	63,0	61,6
	60	65,1	63,1	61,0	60,2	58,6
	75	64,7	59,6	57,7	57,0	55,8
	90	58,0	56,3	54,4	52,8	52,2
	105	55,4	53,5	52,0	49,6	49,5
	120	53,4	50,4	49,1	47,0	47,3

Tabelle 7a

PVCA III/6						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
c [g/100cm ³]		0,3256	0,3236	0,3216	0,3195	0,3175
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	335,4	317,9	304,9	294,4	287,4
	45	313,0	296,5	286,8	278,0	269,0
	60	293,5	280,0	269,0	260,0	252,5
	75	273,5	260,0	250,3	242,3	237,5
	90	253,2	242,2	238,7	225,5	219,7
	105	237,0	226,5	218,0	211,8	205,7
	120	224,5	214,5	206,0	199,0	195,8
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	119,5	112,0	108,1	106,1	102,1
	45	115,1	110,0	105,6	101,8	99,0
	60	109,5	104,9	100,7	97,2	94,6
	75	104,0	100,1	96,4	91,5	90,5
	90	99,3	94,1	90,0	88,3	86,1
	105	95,0	89,4	85,6	82,3	81,5
	120	91,1	85,7	82,0	78,5	78,3
c [g/100cm ³]		0,5172	0,5140	0,5108	0,5076	0,5044
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	434,0	400,0	380,0	370,0	351,5
	45	413,0	381,5	359,5	355,0	335,5
	60	388,5	357,5	345,0	330,5	321,0
	75	354,0	341,0	322,0	316,5	303,3
	90	333,6	322,3	306,0	299,0	286,0
	105	321,0	306,0	291,0	280,0	268,5
	120	299,5	291,5	271,0	266,0	259,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	161,0	149,8	141,5	137,1	132,3
	45	157,8	145,5	137,0	132,6	127,8
	60	151,2	140,4	132,1	127,1	123,2
	75	144,7	134,1	127,2	122,4	118,1
	90	138,8	129,5	122,8	117,8	114,3
	105	133,1	123,0	116,7	113,7	110,2
	120	129,4	119,0	112,5	107,0	107,0

Tabelle 7b

PVCA II/1					
Temp.	[°C]	25	30	35	45
c [g/100cm ³]		0,3482	0,3461	0,3439	0,3396
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	177,4	172,4	167,9	165,7
	45	173,0	168,9	166,0	161,8
	60	167,0	161,7	158,9	155,5
	75	159,9	154,3	151,5	148,6
	90	152,8	148,3	145,3	142,9
	105	147,2	143,0	140,0	137,8
	120	143,1	138,1	136,5	133,1
	30	57,9	56,4	56,4	55,4
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	45	56,7	55,1	55,4	54,0
	60	56,0	54,5	53,5	52,2
	75	54,8	53,2	52,4	50,9
	90	53,4	51,9	51,2	49,4
	105	52,2	50,7	49,9	48,4
	120	50,5	49,3	49,0	47,5
c [g/100cm ³]		0,4898	0,4868	0,4837	0,4776
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	230,4	221,4	214,2	208,0
	45	226,0	216,5	209,0	203,0
	60	220,0	210,0	204,0	194,2
	75	210,5	202,5	196,0	190,0
	90	202,8	194,3	188,8	183,0
	105	195,7	187,2	182,1	176,5
	120	190,0	182,0	177,0	169,0
	30	77,3	74,9	72,1	70,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	45	75,1	72,6	70,5	68,6
	60	73,2	70,9	68,8	67,0
	75	72,0	69,5	67,5	64,5
	90	70,2	67,8	66,4	63,6
	105	68,6	66,7	64,1	62,1
	120	67,0	65,2	62,4	60,4

Tabelle 8a

PVCA II/1					
Temp.	[°C]	25	30	35	45
c [g/100cm ³]		0,7350	0,7305	0,7260	0,7168
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	308,4	292,4	280,4	262,9
	45	301,0	284,0	272,5	257,0
	60	292,0	276,0	264,0	249,0
	75	283,0	277,0	258,0	243,0
	90	271,3	260,3	250,3	235,8
	105	264,0	251,0	242,0	228,0
	120	253,5	242,0	235,0	221,5
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	104,6	99,6	96,5	91,1
	45	102,5	98,6	94,3	88,7
	60	100,8	96,1	92,1	87,0
	75	97,8	93,7	90,1	85,0
	90	95,7	91,5	88,4	82,9
	105	93,6	90,0	85,1	81,4
	120	92,2	87,5	84,5	80,0
c [g/100cm ³]		0,9068	0,9012	0,8956	0,8843
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	355,9	330,0	316,7	295,4
	45	334,6	324,5	308,0	288,0
	60	333,6	316,0	300,0	280,0
	75	324,5	306,5	294,0	275,0
	90	314,8	297,8	283,5	267,8
	105	304,0	287,0	277,0	258,5
	120	296,0	281,0	268,0	251,5
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	119,7	114,3	108,6	100,5
	45	118,0	113,1	107,8	99,5
	60	116,3	110,3	104,9	97,5
	75	113,7	108,0	103,0	95,7
	90	111,3	105,9	100,8	93,9
	105	108,9	104,0	97,5	92,0
	120	107,8	102,6	96,0	89,9

Tabelle 8b

PVCA II/2						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
c [g/100cm ³]		0,2739	0,2722	0,2705	0,2688	0,2671
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	70,0	69,5	68,6	68,1	68,7
	45	69,4	67,8	67,5	67,5	67,8
	60	68,8	67,5	67,0	66,4	66,4
	75	67,6	66,6	66,1	65,4	65,5
	90	66,8	65,5	65,3	64,6	64,5
	105	65,6	64,7	64,2	63,3	63,5
	120	65,0	63,1	63,5	62,0	62,5
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	22,2	21,6	21,5	21,5	21,5
	45	22,0	21,4	21,4	21,2	21,4
	60	21,8	21,2	21,2	21,3	21,2
	75	21,6	21,0	21,0	21,0	21,0
	90	21,5	21,0	21,0	20,9	21,0
	105	21,3	20,8	20,7	20,7	20,6
	120	21,1	20,6	20,5	20,5	20,4
c [g/100cm ³]		0,4458	0,4431	0,4403	0,4376	0,4348
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	106,0	105,8	104,2	104,4	102,4
	45	105,0	104,4	103,0	102,0	100,8
	60	103,8	103,0	102,0	100,0	100,0
	75	102,0	101,6	100,2	99,2	98,2
	90	100,7	99,8	98,6	97,3	97,0
	105	99,0	98,8	97,5	95,5	95,0
	120	97,6	96,5	96,1	94,0	93,5
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	34,6	33,4	33,3	33,0	32,6
	45	34,3	33,2	33,2	32,8	32,9
	60	34,0	33,0	32,8	32,6	32,4
	75	33,8	33,0	32,6	32,4	32,1
	90	33,6	32,6	32,3	32,1	31,8
	105	33,2	32,4	32,2	31,8	31,6
	120	33,0	32,1	31,8	31,6	31,4

Tabelle 9a

PVCA II/2						
Temp. [°C]		25	30	35	40	45
c [g/100cm ³]		0,5665	0,5630	0,5595	0,5560	0,5524
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	131,5	127,7	126,2	124,2	122,7
	45	132,0	127,7	125,1	122,9	121,1
	60	129,5	125,5	122,9	120,9	119,3
	75	127,7	124,0	121,1	118,4	117,7
	90	125,8	121,8	119,6	117,5	116,5
	105	124,0	120,0	117,7	115,5	114,7
	120	122,7	119,0	116,6	114,8	113,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	42,5	40,8	40,9	39,9	39,4
	45	42,1	41,0	40,4	39,8	39,6
	60	42,0	40,6	40,1	39,7	39,2
	75	41,9	40,4	40,0	39,2	39,0
	90	41,5	40,2	39,7	39,0	38,8
	105	41,1	39,8	39,4	38,8	38,4
	120	41,0	39,8	39,2	38,7	38,4
c [g/100cm ³]		0,6653	0,6612	0,6570	0,6529	0,6488
R ⁴³⁶ ·10 ⁵	30	151,0	146,4	143,4	141,4	138,7
	45	149,2	145,0	142,9	140,2	137,4
	60	147,5	142,6	140,0	138,1	135,4
	75	145,1	141,3	138,1	136,0	133,8
	90	142,8	138,7	136,4	134,0	131,6
	105	141,5	136,7	134,5	132,0	129,8
	120	139,0	135,0	133,0	130,1	128,0
R ⁵⁴⁶ ·10 ⁵	30	48,6	47,0	46,5	45,5	45,0
	45	48,4	46,8	46,3	45,2	45,0
	60	48,2	46,9	46,0	45,4	44,7
	75	47,9	46,4	45,7	44,8	44,5
	90	47,4	46,0	45,3	44,5	43,9
	105	47,0	45,7	45,0	44,2	43,7
	120	46,6	45,7	44,7	44,1	43,5

Tabelle 9b

PVCA I/4					
Temp. [°C]	25	30	35	40	45
$c [g/100cm^3]$	0,3304	0,3283	0,3263	0,3242	0,3222
$R_{90}^{546} \cdot 10^5$	11,7	11,7	11,7	11,7	11,8
$c [g/100cm^3]$	0,5132	0,5101	0,5069	0,5037	0,5005
$R_{90}^{546} \cdot 10^5$	17,8	17,7	17,4	17,3	17,4
$c [g/100cm^3]$	0,6158	0,6120	0,6082	0,6044	0,6005
$R_{90}^{546} \cdot 10^5$	21,0	20,8	20,4	20,2	20,3
$c [g/100cm^3]$	0,8471	0,8420	0,8367	0,8314	0,8261
$R_{90}^{546} \cdot 10^5$	28,0	27,4	27,2	26,6	26,4
$c [g/100cm^3]$	1,2920	1,2841	1,2760	1,2680	1,2599
$R_{90}^{546} \cdot 10^5$	40,5	39,2	37,4	36,6	35,9

Tabelle 10

PVCA I/5					
Temp. [°C]	25	30	35	40	
$c [g/100cm^3]$	0,6643	0,6602	0,6561	0,6520	
$R_{90}^{546} \cdot 10^5$	18,8	18,6	18,4	18,1	
$c [g/100cm^3]$	0,9632	0,9573	0,9513	0,9454	
$R_{90}^{546} \cdot 10^5$	26,4	25,8	25,5	24,6	
$c [g/100cm^3]$	1,2141	1,2066	1,1991	1,1916	
$R_{90}^{546} \cdot 10^5$	32,4	31,1	30,3	29,4	
$c [g/100cm^3]$	1,8316	1,8204	1,8090	1,7977	
$R_{90}^{546} \cdot 10^5$	44,9	42,8	42,1	39,7	

Tabelle 11

PVCA I/10					$\bar{F} = 1,55$
Temp. [°C]	25	30	35	45	
c [g/100cm ³]	0,4918	0,4887	0,4857	0,4796	
R ₉₀ ⁵⁴⁶ · 10 ⁵	3,94	3,91	3,81	3,98	
c [g/100cm ³]	0,6565	0,6525	0,6484	0,6402	
R ₉₀ ⁵⁴⁶ · 10 ⁵	5,21	5,15	5,16	5,15	
c [g/100cm ³]	0,8189	0,8139	0,8088	0,7986	
R ₉₀ ⁵⁴⁶ · 10 ⁵	6,59	6,52	6,34	6,30	
c [g/100cm ³]	1,0724	1,0658	1,0591	1,0457	
R ₉₀ ⁵⁴⁶ · 10 ⁵	8,30	8,31	8,17	8,03	
c [g/100cm ³]	1,3711	1,3627	1,3541	1,3371	
R ₉₀ ⁵⁴⁶ · 10 ⁵	10,85	10,37	10,15	9,95	

Tabelle 12

Die Abbildungen 2 bis 15 zeigen ZIMM-Diagramme für die Fraktionen III/1; III/5; III/5,3; III/6,1; III/6; II/1 und II/2 bei den Wellenlängen 436 und 546 nm und den verschiedenen Temperaturen. Da die Fraktionen I/4, I/5 und I/10 (Abbildungen 16 bis 18) winkelunabhängig streuen, genügt die Auftragung von $k \cdot c/R(90)$ gegen c . Für die Fraktionen I/4, I/5 und I/10 ergab sich, daß für die Wellenlänge 436 nm die Depolarisation und damit der Korrekturfaktor nach CABANNES (vergl. Kapitel 2.1) nicht zu vernachlässigen ist. Wie Messungen der Extinktion im Spektralphotometer PM Q II der Firma Zeiss zeigten, tritt bei niedrigen Molekulargewichten für die Wellenlänge 436 nm merklich Fluoreszenzlicht auf. Bei der Fraktion I/10 konnte die Depolarisation auch für die Wellenlänge 546 nm nicht vernachlässigt werden und es wurde der CABANNESsche Faktor berücksichtigt.

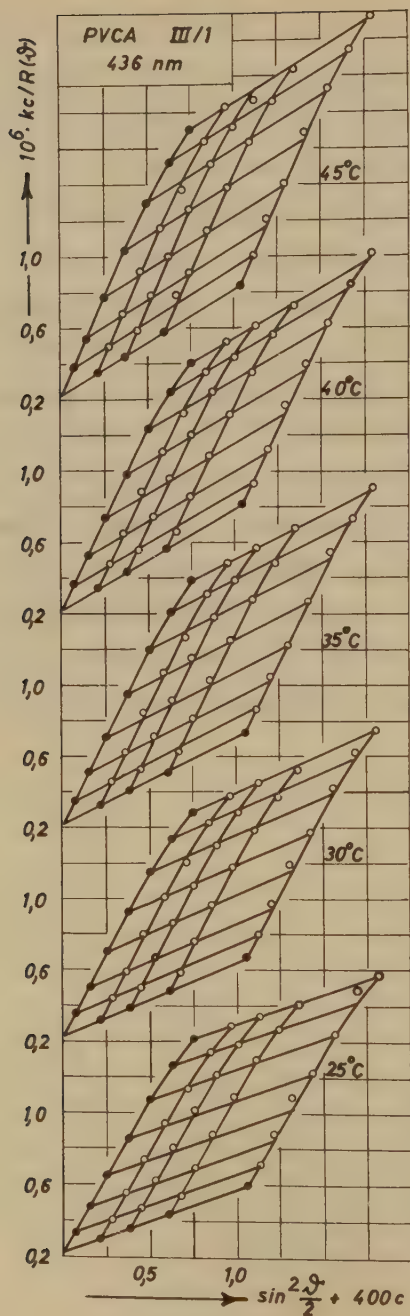


Abb. 2

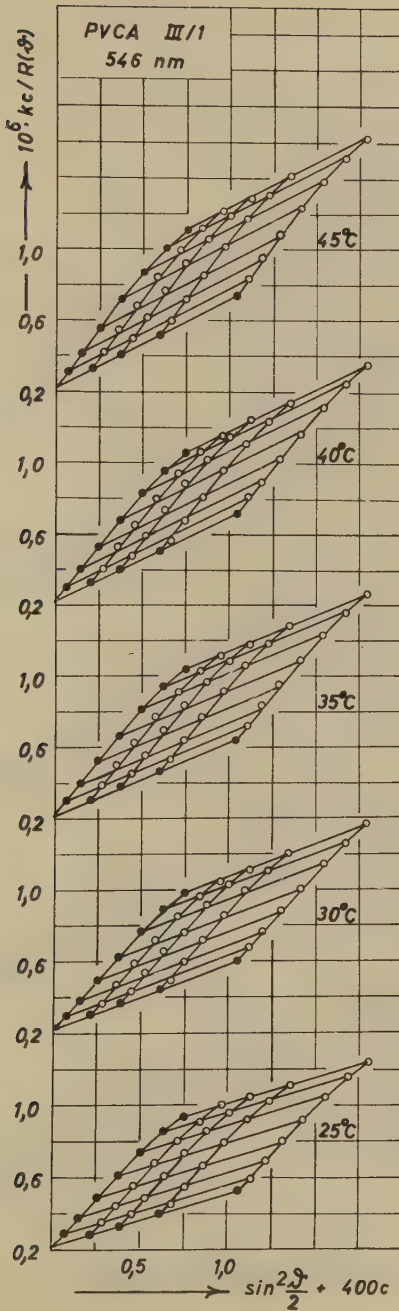


Abb. 3

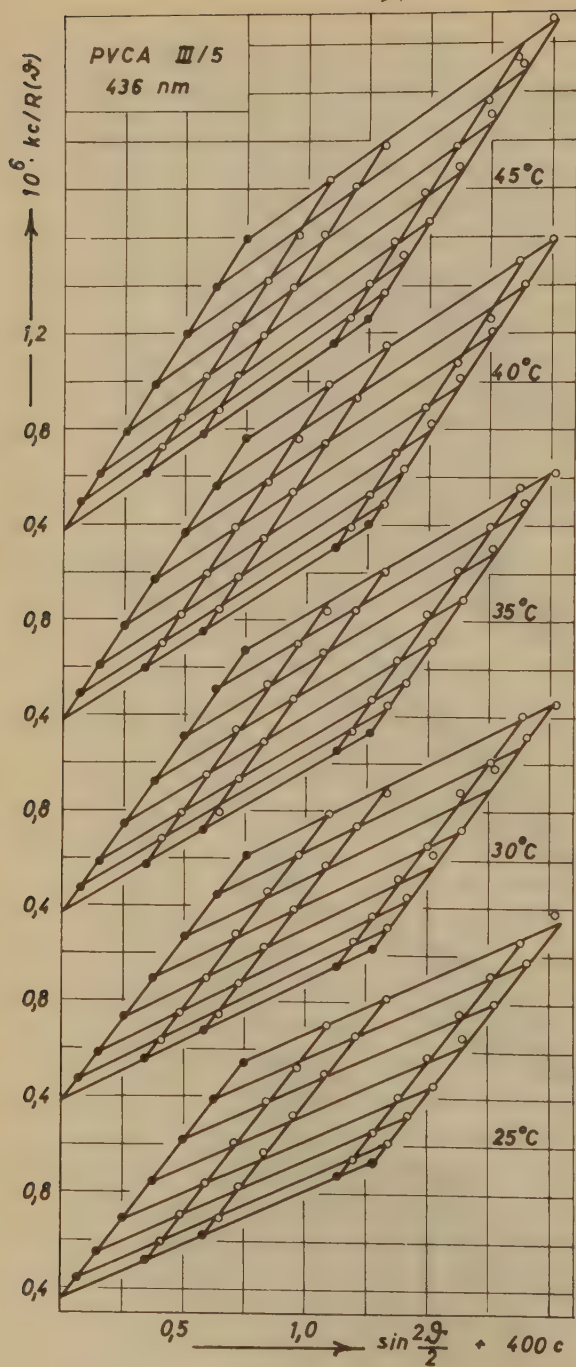


Abb. 4

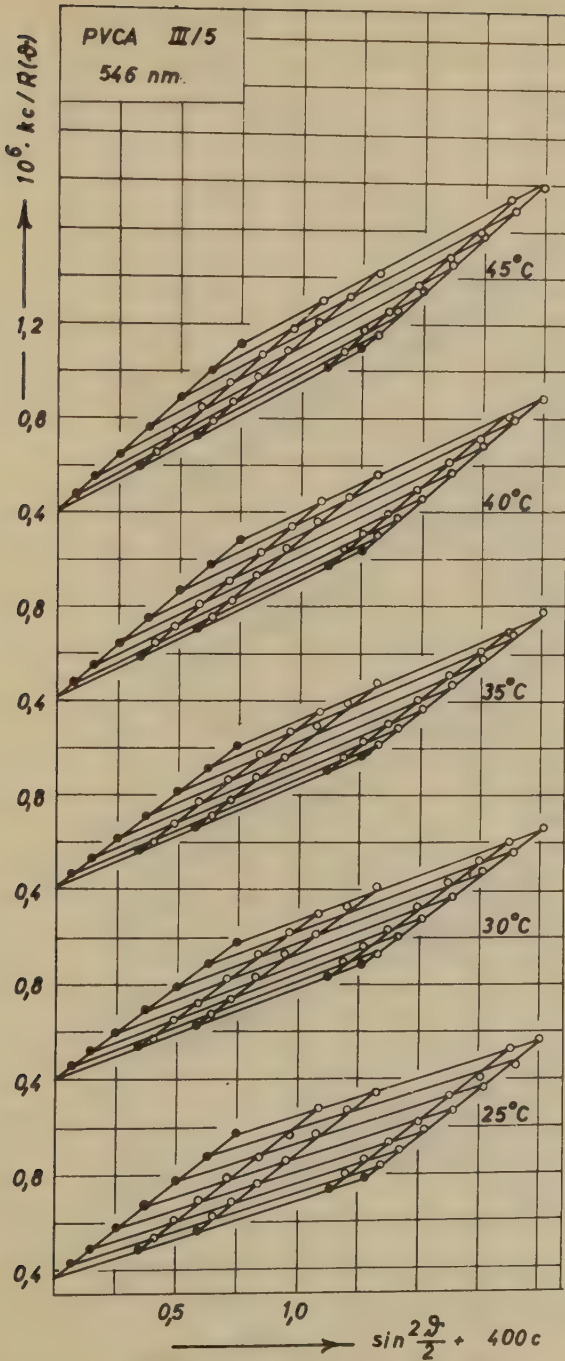


Abb. 5

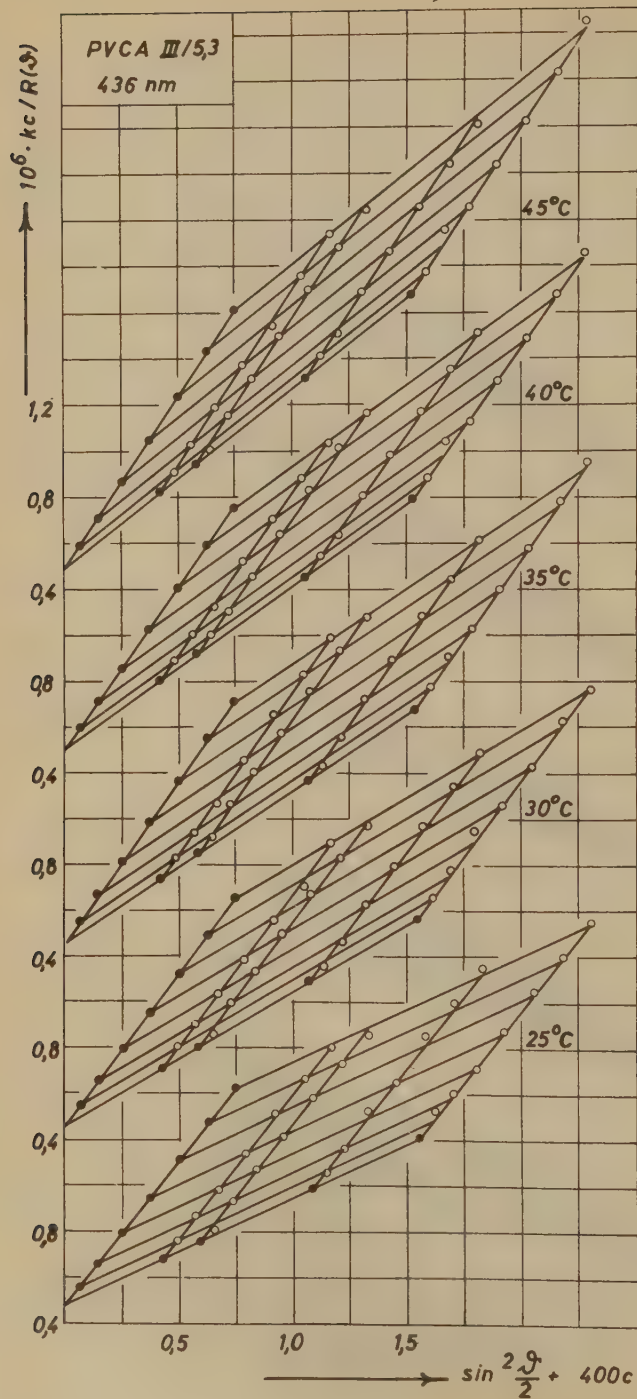


Abb. 6

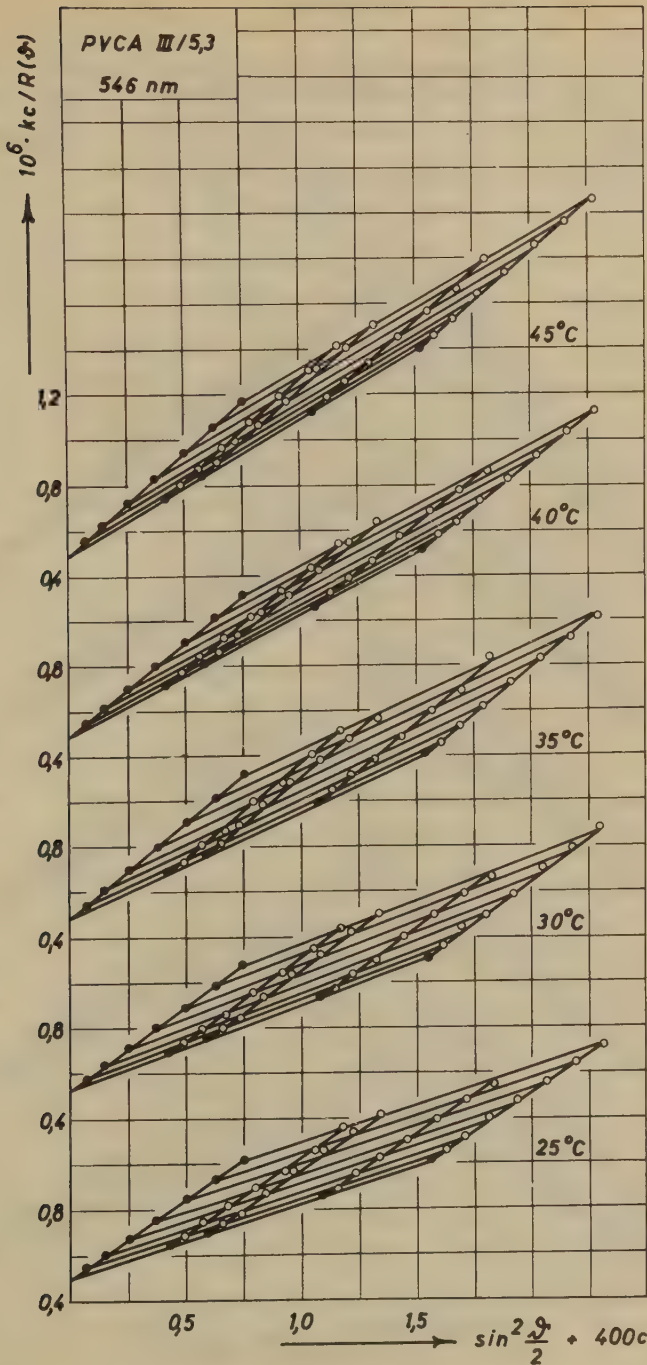


Abb. 7

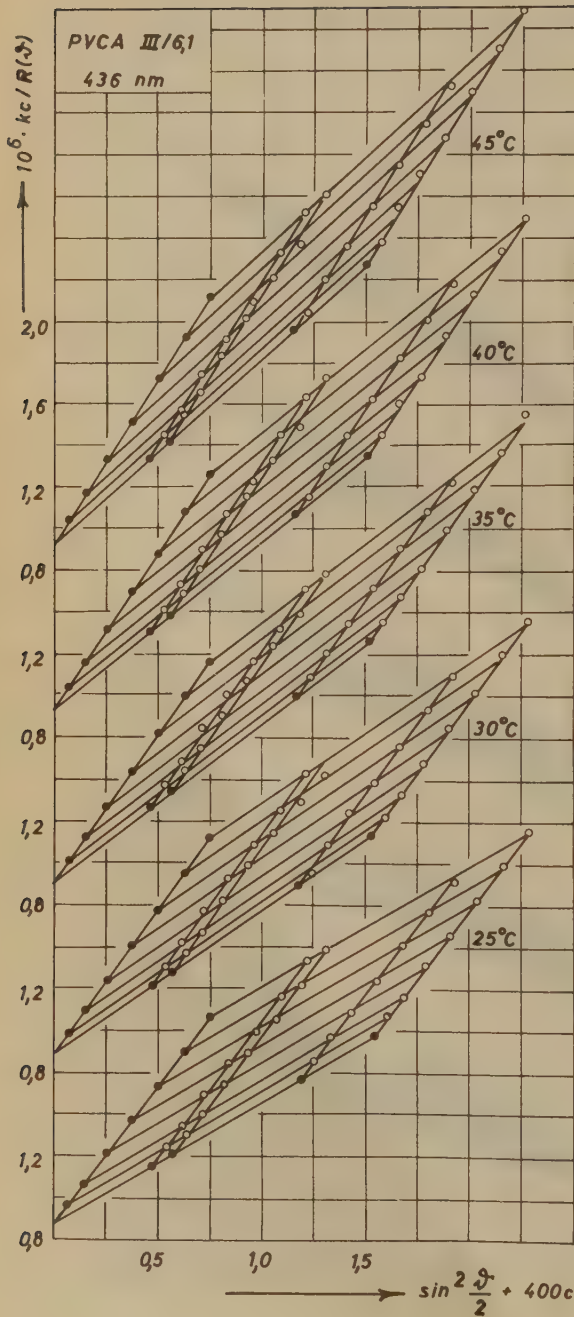


Abb. 8

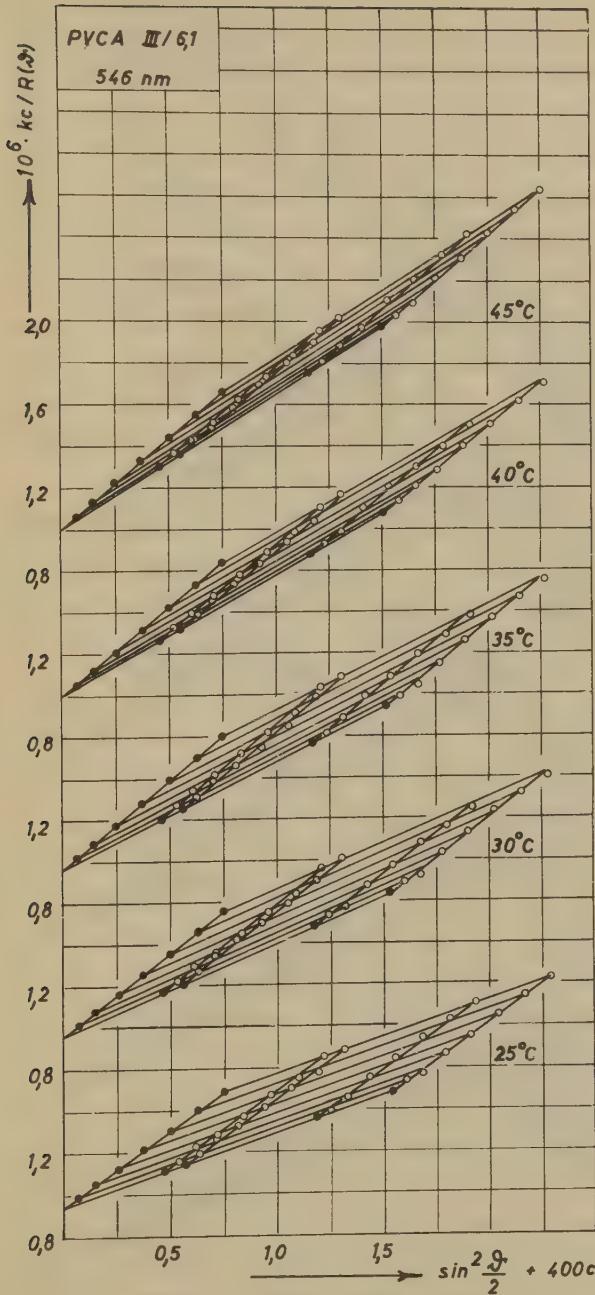


Abb. 9

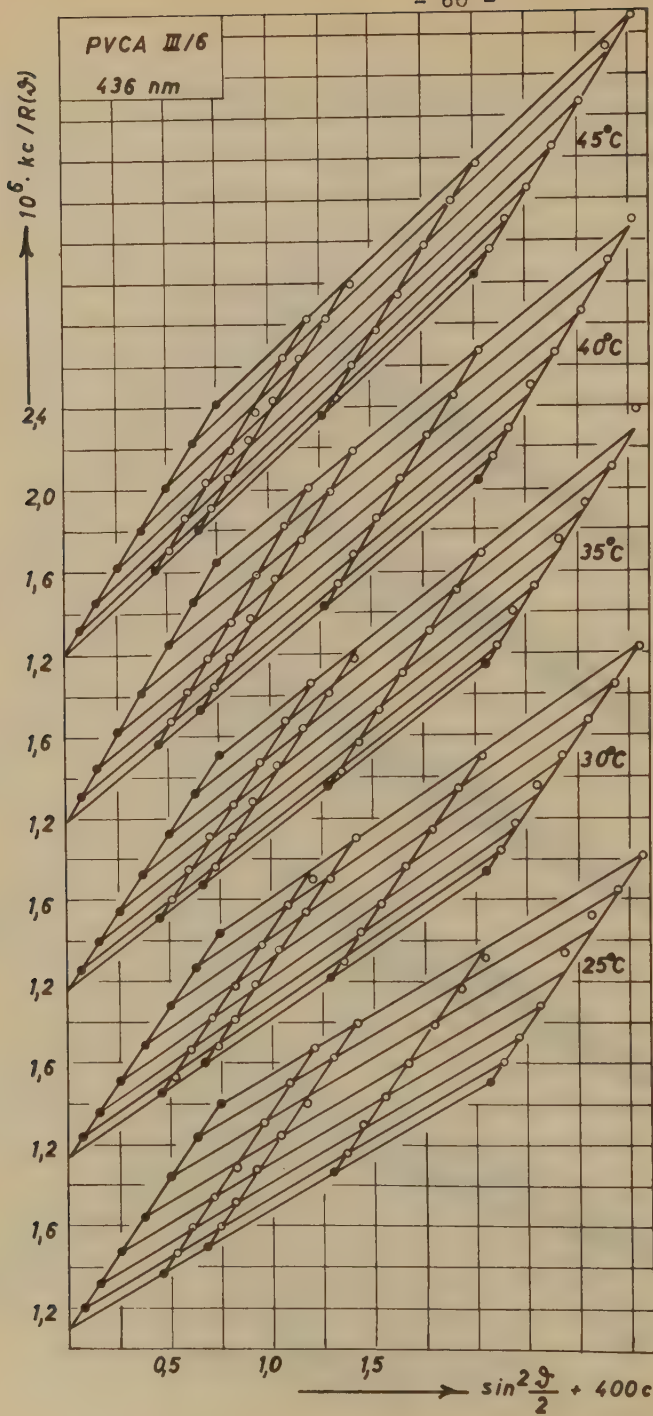


Abb. 10

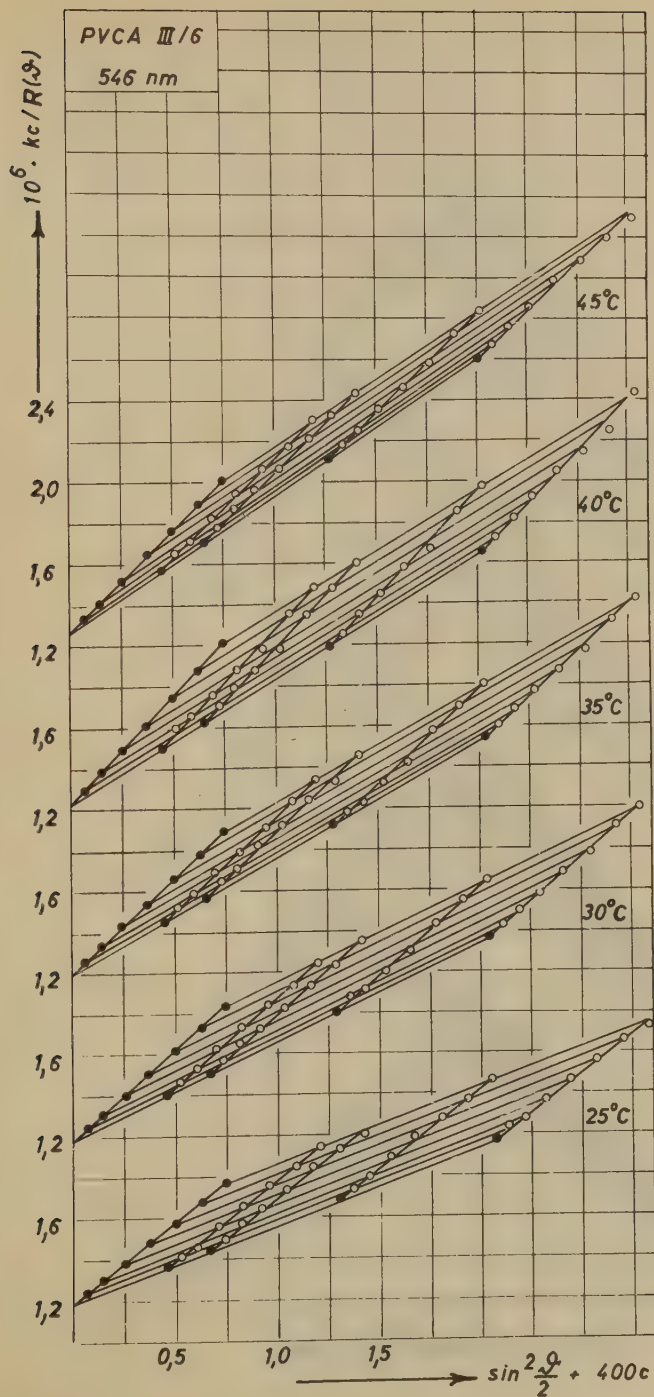


Abb. 11

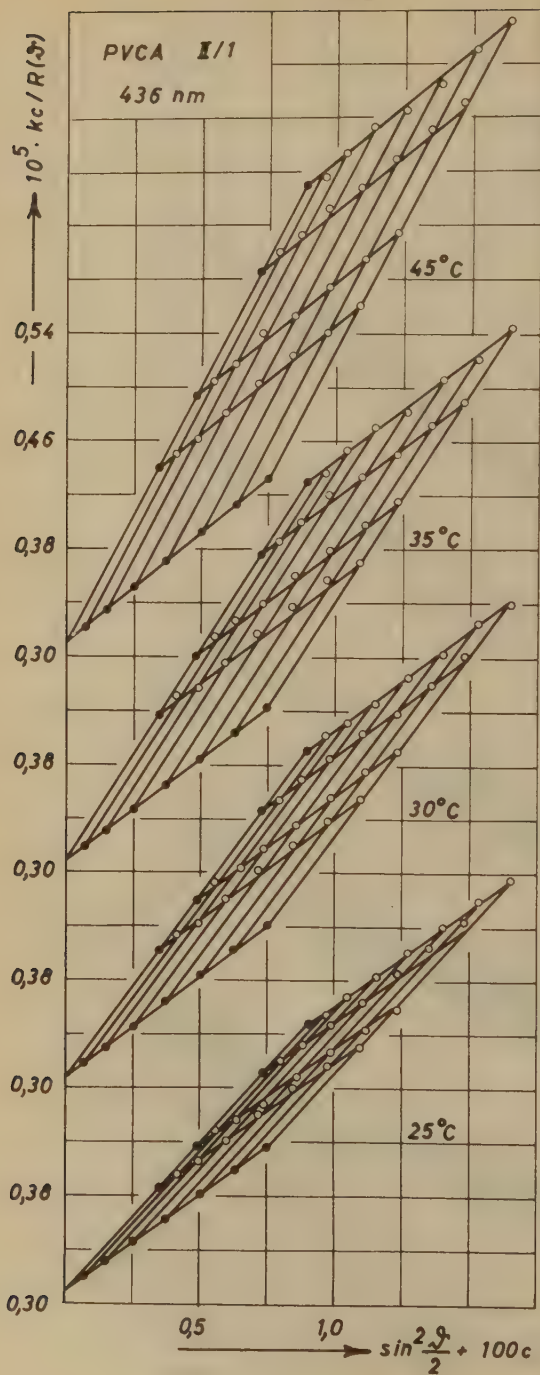


Abb. 12

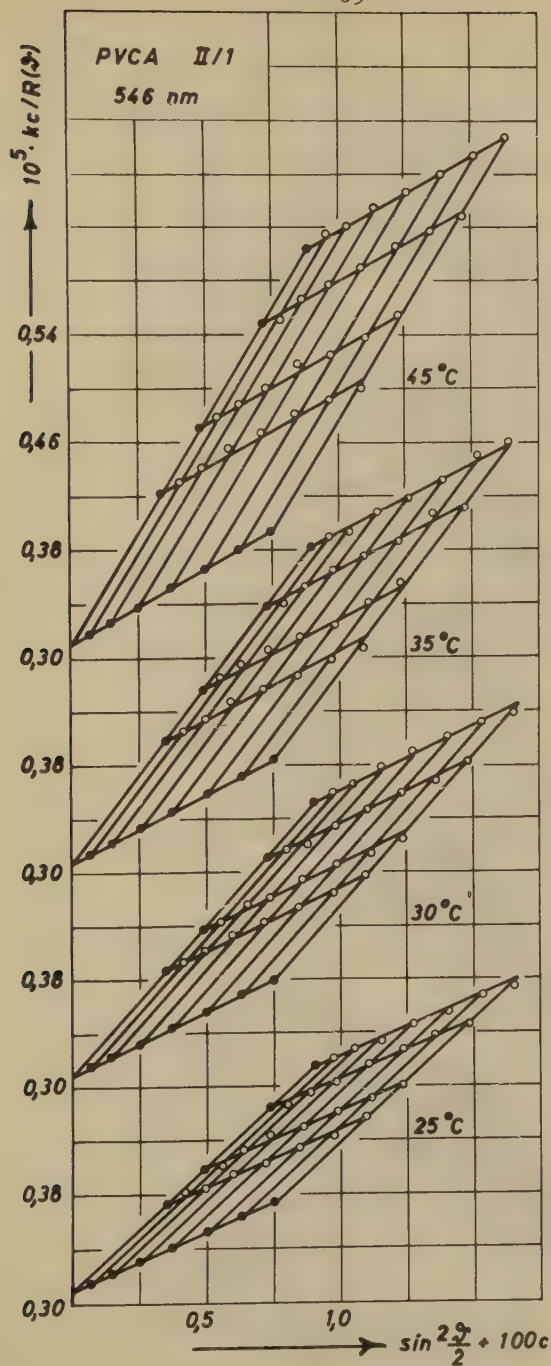


Abb. 13

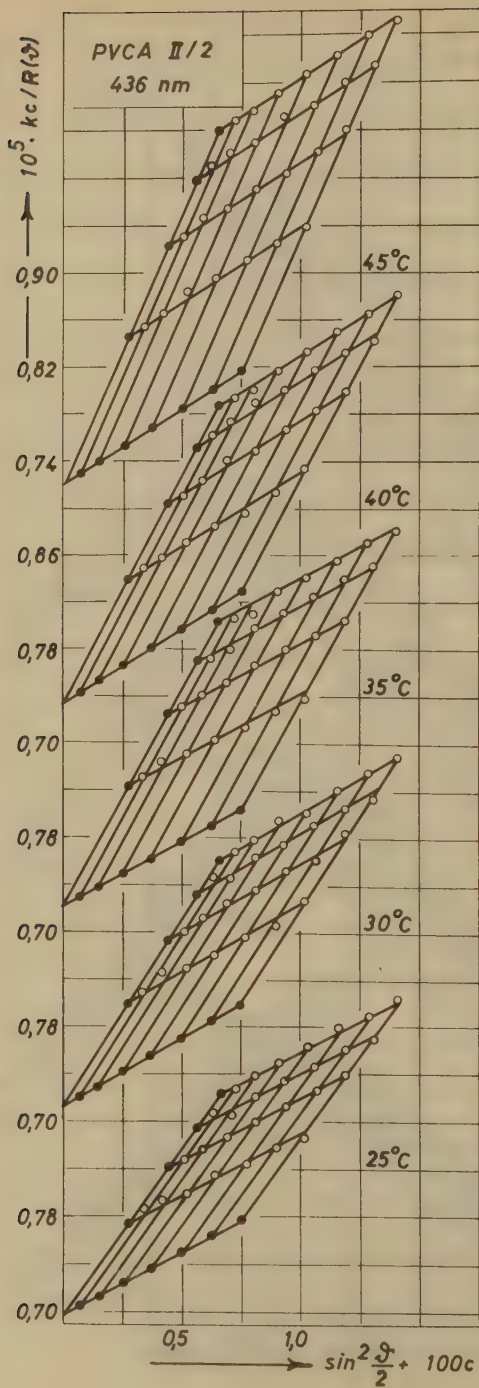


Abb. 14

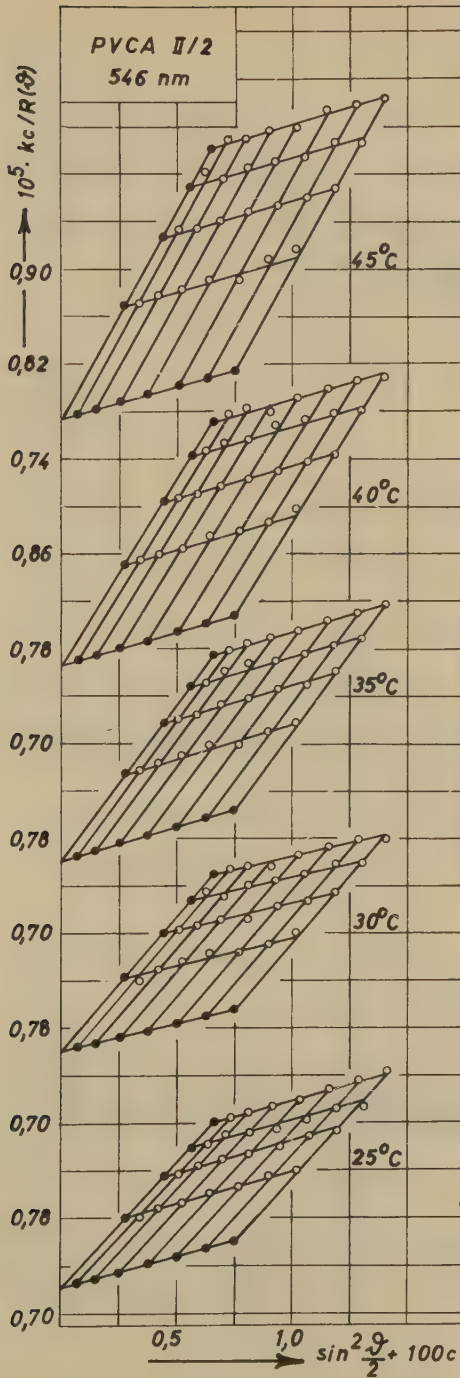


Abb. 15

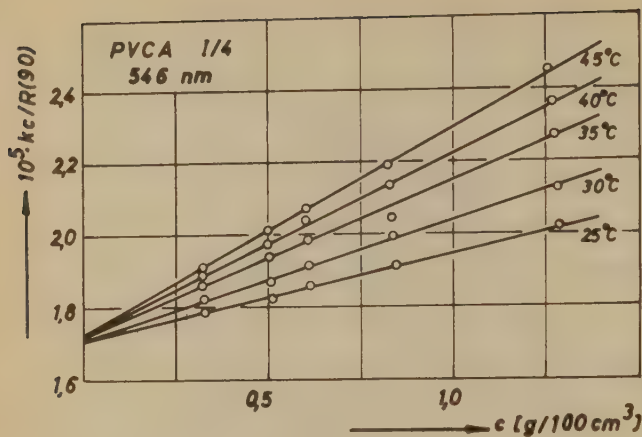


Abb. 16

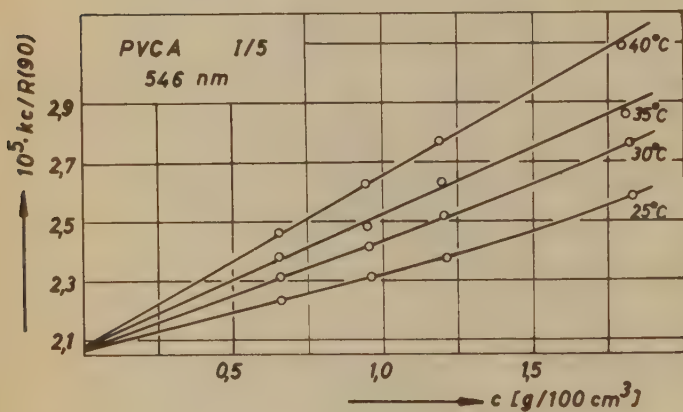


Abb. 17

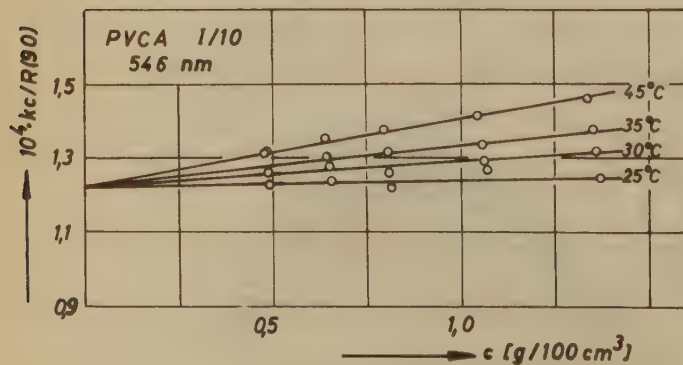


Abb. 18

5.3 Viskosität

In Tabelle 13 sind die Daten aus den Viskositätsmessungen an Poly-N-vinyl-carbazol in Benzol bei 25°C aufgeführt, und die Abbildungen 19 und 20 zeigen die graphische Extrapolation von η_{sp}/c gegen c bzw. η_{sp} .

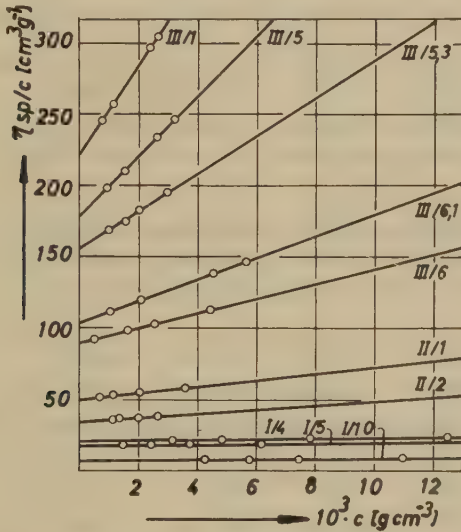


Abb. 19

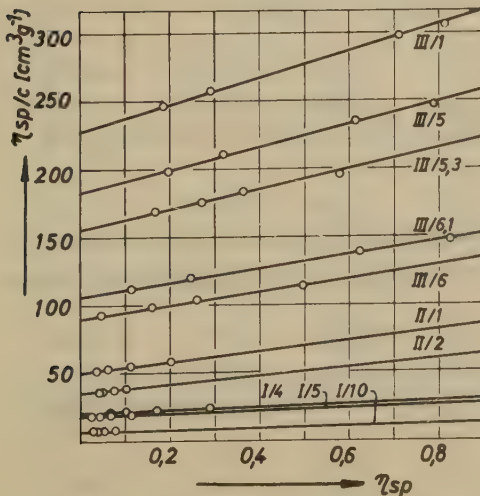


Abb. 20

PVCA III/1 $c \cdot 10^3 [gcm^{-3}]$ $\eta_{spez.}$	0,755 0,186 ₄	1,129 0,291 ₂	2,385 0,710 ₁	2,658 0,815 ₉
PVCA III/5 $c \cdot 10^3 [gcm^{-3}]$ $\eta_{spez.}$	0,918 0,197 ₆	1,511 0,318 ₇	2,622 0,613 ₉	3,200 0,790 ₄
PVCA III/5,3 $c \cdot 10^3 [gcm^{-3}]$ $\eta_{spez.}$	0,989 0,167 ₃	1,546 0,271 ₀	1,988 0,362 ₆	2,956 0,577 ₉
PVCA III/6,1 $c \cdot 10^3 [gcm^{-3}]$ $\eta_{spez.}$	1,018 0,113 ₃	2,053 0,245 ₁	4,524 0,623 ₉	5,650 0,826 ₆
PVCA III/6 $c \cdot 10^3 [gcm^{-3}]$ $\eta_{spez.}$	0,495 0,045 ₆	1,630 0,159 ₃	2,526 0,259 ₀	4,425 0,496 ₅
PVCA II/1 $c \cdot 10^3 [gcm^{-3}]$ $\eta_{spez.}$	0,690 0,035 ₃	1,129 0,059 ₄	2,067 0,112 ₂	3,600 0,207 ₀
PVCA II/2 $c \cdot 10^3 [gcm^{-3}]$ $\eta_{spez.}$	1,161 0,041 ₄	1,368 0,049 ₄	2,016 0,074 ₄	2,679 0,100 ₈
PVCA I/4 $c \cdot 10^3 [gcm^{-3}]$ $\eta_{spez.}$	3,174 0,064 ₆	4,866 0,103 ₂	7,857 0,169 ₃	12,542 0,288 ₂
PVCA I/5 $c \cdot 10^3 [gcm^{-3}]$ $\eta_{spez.}$	1,493 0,026 ₃	2,433 0,043 ₂	3,751 0,067 ₄	6,178 0,113 ₅
PVCA I/10 $c \cdot 10^3 [gcm^{-3}]$ $\eta_{spez.}$	4,256 0,029 ₇	5,784 0,039 ₉	7,434 0,052 ₄	11,000 0,077 ₈

Tab. 13

6. Auswertung und Diskussion

6.1 Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung

In Abbildung 21 sind die Viskositätszahlen (STAUDINGER-Indices) gegen die aus der Lichtstreuung erhaltenen Molekulargewichte (Mittelwerte aus zwei Wellenlängen) aus Tabelle 14 im doppeltlogarithmischen Netz aufgetragen.

PVCA	$\bar{M}_{LS}$	$[\eta]$ [cm ³ g ⁻¹]	k_{SB}	k_H
III/1	4 550 000	223	0,44	0,63
III/5	2 600 000	179	0,46	0,66
III/5,3	2 070 000	156	0,46	0,55
III/6,1	1 070 000	104	0,48	0,70
III/6	847 000	89,6	0,53	0,64
II/1	324 000	49,9	0,77	0,89
II/2	136 000	34,6	0,89	0,92
I/4	58 100	19,8	-	-
I/5	48 300	17,3	-	-
I/10	8 200	6,65	-	-

Tabelle 14

Wie man sieht, gilt mit befriedigender Genauigkeit die STAUDINGER-KUHNsche Gleichung:

$$(46) \quad [\eta] = k \cdot M^a$$

Zahlenmäßig ergibt sich für Poly-N-vinyl-carbazol in

benzolischer Lösung bei 25°C

$$[\eta] = 3,35 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,58}$$

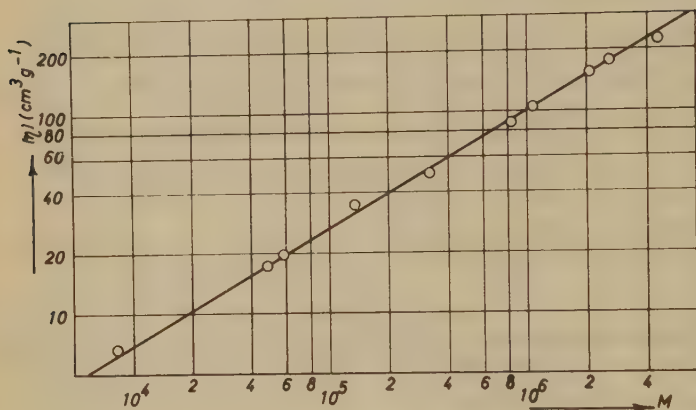


Abb. 21

Da die vermessenen Präparate aus verschiedenen Polymerisationsansätzen stammen, die Meßpunkte aber befriedigend auf der Kurve liegen, darf man den Schluß ziehen, daß die Polymerisate unverzweigt sind. Bekanntlich wird durch Verzweigung eines hochpolymeren Fadenmoleküls die Viskositätszahl gegenüber einem linearen Molekül gleichen Molekulargewichtes vermindert 58).

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung an der Fraktion I/13 ergab ein Molekulargewicht von 1400 77), während es sich aus der Messung der Viskositätszahl mit Hilfe der angegebenen Formel zu 1360 errechnet. Obwohl man aus dieser Einzelmessung keine definitiven Schlüsse ziehen darf, scheint die Viskositäts-Molekular-

gewichtsformel doch für sehr kleine Molekulargewichte noch gültig und die SCHULZsche Uneinheitlichkeit U ⁷⁸⁾

$$(47) \quad U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

klein zu sein.

Um über Abweichungen von der Kurve bei den höchsten Polymerisationsgraden Auskunft geben zu können, wären mehr Messungen an Polymerisaten mit noch höherem Molekulargewicht erforderlich. Auf Grund der vorliegenden Messungen gilt die Formel für Molekulargewichte zwischen ca. $1 \cdot 10^4$ und $3 \cdot 10^6$.

Die Konstanten in den Gleichungen (8) und (9) von SCHULZ-BLASCHKE bzw. HUGGINS zeigt Tabelle 14. In dem vermessenen Konzentrationsbereich ist $k_H > k_{SB}$, da $\eta_{\text{spez.}} > [\eta]^c$ ist. In guten Lösungsmitteln hat man für Fadenmoleküle die HUGGINSsche Konstante zu $k_H = 0,3 - 0,4$ und die Konstante von SCHULZ-BLASCHKE zu $k_{SB} \approx 0,28$ bestimmt ^{10, 11, 12, 13, 14, 58)}. In schlechteren Lösungsmitteln sind die Steigungskonstanten nach den Erfahrungen an anderen Systemen etwas höher ⁷⁹⁾, was durch das vorliegende Ergebnis bestätigt wird. Wie oben gezeigt ist der Exponent a in der STAUDINGER-KUHNschen Gleichung (46) klein und auch die im folgenden Kapitel angegebenen zweiten osmotischen Virialkoeffizienten charakterisieren Benzol als ein thermodynamisch nicht gutes Lösungsmittel im Sinne der SCHULZschen Definition ⁴¹⁾.

6.2 Zweiter osmotischer Virialkoeffizient

Obwohl die Molekulargewichte, die sich aus den Streulichtmessungen bei den beiden Wellenlängen 436 und 546 nm ergeben haben, entsprechend der Genauigkeit der Methode befriedigend übereinstimmen, liegen die Werte für den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten (Tabelle 15) aus den Messungen bei 436 nm in der Regel über denen bei 546 nm. Es ist möglich, daß diese systematische Abweichung auf einer nicht zu vernachlässigenden Depolarisation (hervorgerufen durch Fluoreszenz vergl. Kapitel 5.2) beruht. Da aber die Abhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten z.B. vom Molekulargewicht dadurch im Prinzip nicht verändert wird, wurden zur weiteren Auswertung jeweils die Mittelwerte aus den Messungen bei den beiden Wellenlängen 436 und 546 nm verwendet. Es ist auch fraglich, ob ein Vergleich mit den Ergebnissen aus Messungen bei einer Hg-Linie im langwelligeren Gebiet (etwa 578 nm) eine bessere Übereinstimmung gebracht hätte, denn dann treten neue Schwierigkeiten dadurch auf, daß die Streuintensitäten und deren Winkelabhängigkeiten geringer werden und sich damit die ZIMM-Diagramme immer schlechter zeichnen lassen (vergl. die Diagramme für 546 nm bei den Abbildungen 2 bis 15).

PVCA	Temp. [°C]	$M \cdot 10^{-6}$		$A_2 10^3 [\text{cm}^3 \text{g}^{-2} \text{mol}]$		$(\overline{r_z^2})^{1/2} [\text{\AA}]$	
		436 nm	546 nm	436 nm	546 nm	436 nm	546 nm
III /1	25	4,55 4,55	4,55	0,070 0,064	0,057	1437 1444	1450
	30	4,45 4,50	4,55	0,082 0,077	0,072	1472 1473	1474
	35	4,65 4,60	4,55	0,093 0,089	0,080	1552 1543	1533
	40	4,55 4,55	4,55	0,111 0,104	0,097	1560 1558	1556
	45	4,55 4,55	4,55	0,118 0,109	0,101	1605 1603	1601
III /5	25	2,82 2,76	2,71	0,089 0,077	0,064	1047 1034	1020
	30	2,64 2,56	2,49	0,101 0,088	0,075	1023 994	964
	35	2,72 2,58	2,44	0,121 0,104	0,087	1076 1046	1015
	40	2,67 2,54	2,41	0,130 0,114	0,098	1102 1060	1017
	45	2,67 2,56	2,45	0,141 0,125	0,110	1127 1088	1049
III /5,3	25	2,11 2,07	2,03	0,093 0,079	0,066	890 864	837
	30	2,22 2,07	1,92	0,117 0,096	0,075	934 889	843
	35	2,20 2,13	2,07	0,132 0,112	0,093	955 938	920
	40	2,00 2,04	2,07	0,141 0,124	0,108	923 921	918
	45	2,06 2,05	2,04	0,156 0,138	0,120	978 963	947

Tabelle 15a

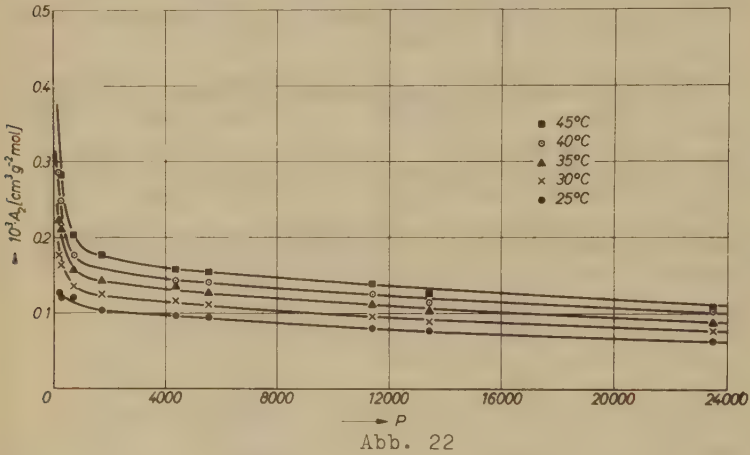
PVCA	Temp. [°C]	M · 10 ⁻⁵		A ₂ 10 ³ [cm ³ g ⁻² mol]		(r _z ²) ^{1/2} [Å]	
		436 nm	546 nm	436 nm	546 nm	436 nm	546 nm
III /6,1	25	11,4 11,0	10,7	0,116 0,094	0,071	693 666	638
	30	11,3 10,8	10,4	0,136 0,112	0,087	697 678	656
	35	11,0 10,7	10,4	0,152 0,127	0,103	703 690	677
	40	10,9 10,5	10,1	0,163 0,140	0,116	719 695	670
	45	10,9 10,5	10,0	0,181 0,156	0,130	739 710	678
III /6	25	9,08 8,77	8,45	0,116 0,096	0,076	653 615	576
	30	8,78 8,64	8,50	0,136 0,116	0,096	645 639	632
	35	8,68 8,53	8,39	0,155 0,136	0,114	652 647	641
	40	8,45 8,31	8,17	0,163 0,142	0,121	675 671	666
	45	8,40 8,13	7,85	0,183 0,157	0,132	665 649	633
II/1	25	3,24 3,24	3,25	0,108 0,100	0,092	374 382	390
	30	3,26 3,24	3,25	0,136 0,124	0,112	408 410	412
	35	3,24 3,25	3,26	0,157 0,145	0,132	410 411	412
	45	3,24 3,24	3,24	0,193 0,179	0,167	427 436	444

Tabelle 15b

PVCA	Temp. [°C]	$M \cdot 10^{-4}$		$A_2 10^3 [\text{cm}^3 \text{g}^{-2} \text{mol}]$		$(\overline{r_z^2})^{1/2} [\text{\AA}]$	
		436 nm	546 nm	436 nm	546 nm	436 nm	546 nm
II/2	25	14,4	13,9	0,139	0,104	244	192
		14,1		0,122		218	
	30	14,1	13,2	0,158	0,113	253	178
		13,6		0,135		216	
	35	13,9	13,2	0,184	0,132	246	214
I/4		13,5		0,158		230	
	40	13,7	13,1	0,195	0,158	263	192
		13,4		0,176		228	
	45	13,9	13,0	0,232	0,178	267	192
		13,4		0,205		230	
I/5	25		5,85		0,120		
	30		5,85		0,165		
	35		5,81		0,215		
	40		5,78		0,249		
	45		5,77		0,284		
I/10	25		4,80		0,126		
	30		4,83		0,179		
	35		4,83		0,225		
	40		4,84		0,286		
	25		0,822		0,096		
	30		0,822		0,355		
	35		0,818		0,559		
	45		0,818		0,900		

Tabelle 15c

Die Abbildung 22 zeigt die Abhängigkeit des Virialkoeffizienten A_2 vom Polymerisationsgrad P bei fünf verschiedenen Temperaturen. Sie demonstriert sehr deutlich den nach den bestehenden Theorien (vergl. Kapitel 2.3) geforderten Verlauf.



Nach der Gleichung von SOTOBAYASHI und UEBERREITER ³⁰⁾

$$(48) \quad A_2 = \frac{a}{\sqrt{M}} + b$$

sollte für großes M der Virialkoeffizient A_2 einen konstanten Wert annehmen. Nur wenn man A_2 in dem von den genannten Autoren gewählten Maßstab gegen die Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht aufträgt (Abbildung 23a), läßt sich diese Gleichung bestätigen. Trägt man aber die Virialkoeffizienten A_2 mit der Genauigkeit auf, wie sie sich aus Streulichtmessungen bei einer Wellenlänge ergeben, so treten bei hohen Molekular-

gewichteten Abweichungen von der geraden Beziehung auf derart, daß A_2 stärker abfällt, wenn M unendlich groß wird (Abbildung 23b).

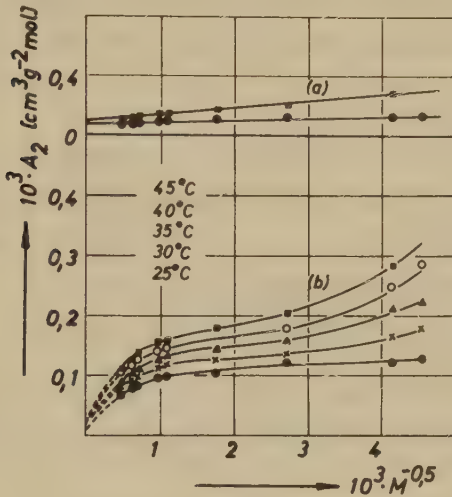


Abb. 23
(a und b)

Nach ZIMM, STOCKMAYER und FIXMAN ²²⁾ gilt die folgende Beziehung

$$(49) \quad A_2 = \frac{N_L \cdot \beta}{2 \cdot M_0^2} \cdot h(z)$$

N_L ist die LOSCHMIDTsche Zahl und β das sogenannte "ausgeschlossene Volumen" oder das "binäre Clusterintegral":

$$(50) \quad \beta = 4\pi \cdot \int_0^\infty (1 - e^{-\varphi(x)/kT}) x^2 dx$$

Danach hängt β von dem gemittelten Kraftpotential $\varphi(x)$ zweier Segmente im Abstand x voneinander ab. M_0 ist das Molekulargewicht eines Segmentes. Die Funktion $h(z)$ stellt

den Wechselwirkungseffekt der Kontakte zwischen den Segmenten dar und soll den Sachverhalt erfassen, daß A_2 mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Nach ZIMM, STOCKMAYER und FIXMAN ergibt sich für z der folgende Ausdruck:

$$(51) \quad z = N^{1/2} \beta \left(\frac{3}{2\pi \cdot A^2} \right)^{3/2}$$

Aus (27), (30), (49) und (51) ergibt sich unter Berücksichtigung, daß $M_0 N = M$ ist

$$(52) \quad A_2 = 4\pi^{3/2} N_L \frac{(\overline{r_\theta^2})^{3/2}}{M^2} z h(z)$$

KIRSTE und SCHULZ ⁶²⁾ konnten zeigen, daß bei allen statistischen Theorien eine lineare Beziehung zwischen z und $M^{1/2}$ besteht:

$$(53) \quad z = \text{const.} \cdot M^{1/2} \left(1 + \frac{\theta}{T} \right)$$

Lediglich die Funktion $h(z)$ unterscheidet sich nach der Zusammenstellung von KIRSTE und SCHULZ teilweise erheblich bei den einzelnen Autoren ^{26, 28, 29, 80, 81)}.

Eine exakte Prüfung dieser Theorien setzt Messungen bei der Thetatemperatur voraus und ist daher auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Allen Theorien gemeinsam ist aber die Abnahme der Funktion $h(z)$ mit wachsendem z bzw. M . Die Funktion beginnt allgemein für $z = 0$ bei Eins. Da SOTOBAYASHI und UEBERREITER ³⁰⁾ in der Ableitung zu ihrer Gleichung bei einer Reihenent-

wicklung für den Expansionskoeffizienten α als Funktion von z (22, 43, 44) eine Vereinfachung durchgeführt haben, die nur für kleine z -Werte berechtigt ist, kann diese Gleichung auch nur als Näherung angesehen werden und die Verhältnisse bei sehr hohen Molekulargewichten nicht richtig beschreiben.

In dem vermessenen Temperaturgebiet von 25 bis 45°C ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten von der Temperatur. Es läßt sich daher einfach die Temperaturableitung von B ermitteln und somit nach Gleichung (25) und (26) B_H und B_S errechnen (Tabelle 16). Die Abbildung 24 zeigt den Gang von B , B_H und B_S mit dem Molekulargewicht. Danach handelt es sich um ein endothermes Lösungssystem und der Verlauf der Kurven ähnelt dem für Polymethylmethacrylatlösungen (37, 82, 83).

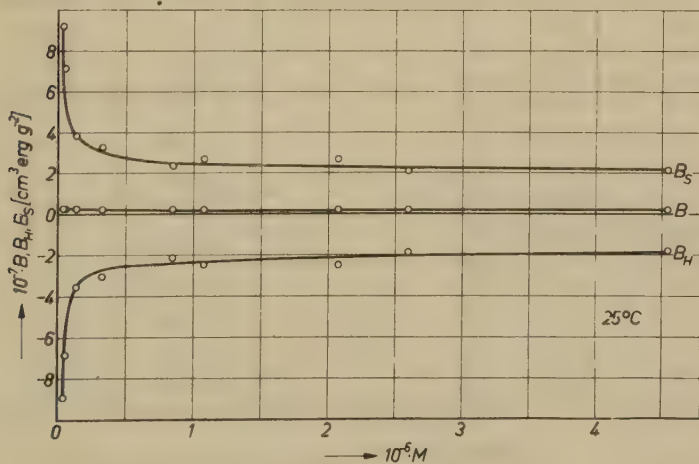


Abb. 24

PVCA	Temp. [°C]	$B \cdot 10^{-7}$ [ergcm ³ g ⁻²]	$dB/dt \cdot 10^{-7}$ [ergcm ³ g ⁻² Grad ⁻¹]	$B_S \cdot 10^{-7}$ [ergcm ³ g ⁻²]	$B_H \cdot 10^{-7}$ [ergcm ³ g ⁻²]
III /1	25	0,158	0,007	2,086	-1,928
	30	0,194		2,121	-1,927
	35	0,229		2,156	-1,927
	40	0,270		2,191	-1,921
	45	0,289		2,226	-1,937
III /5	25	0,190	0,007	2,086	-1,896
	30	0,222		2,121	-1,899
	35	0,267		2,156	-1,889
	40	0,297		2,191	-1,894
	45	0,331		2,226	-1,895
III /5,3	25	0,198	0,009	2,682	-2,484
	30	0,242		2,727	-2,485
	35	0,288		2,772	-2,484
	40	0,324		2,817	-2,493
	45	0,365		2,862	-2,497
III /6,1	25	0,232	0,009	2,682	-2,450
	30	0,281		2,727	-2,446
	35	0,327		2,772	-2,445
	40	0,364		2,817	-2,453
	45	0,412		2,862	-2,450
III /6	25	0,238	0,008	2,384	-2,146
	30	0,292		2,424	-2,132
	35	0,344		2,464	-2,120
	40	0,370		2,504	-2,134
	45	0,417		2,544	-2,127
II/1	25	0,249	0,011	3,278	-3,029
	30	0,312		3,333	-3,021
	35	0,370		3,388	-3,018
	45	0,469		3,498	-3,031

Tabelle 16a

PVCA	Temp. [°C]	$B \cdot 10^{-7}$ [ergcm ³ g ⁻²]	$dB/dt \cdot 10^{-7}$ [ergcm ³ g ⁻² Grad ⁻¹]	$B_S \cdot 10^{-7}$ [ergcm ³ g ⁻²]	$B_H \cdot 10^{-7}$ [ergcm ³ g ⁻²]
II/2	25	0,302	0,013	3,874	-3,572
	30	0,341		3,939	-3,598
	35	0,405		4,004	-3,599
	40	0,459		4,069	-3,610
	45	0,542		4,134	-3,592
I/4	25	0,298	0,024	7,152	-6,854
	30	0,415		7,272	-6,857
	35	0,550		7,392	-6,842
	40	0,647		7,512	-6,865
	45	0,751		7,632	-6,881
I/5	25	0,313	0,031	9,238	-8,925
	30	0,451		9,393	-8,942
	35	0,575		9,548	-8,973
	40	0,744		9,703	-8,959
I/10	25	0,238	0,101	30,098	-29,860
	30	0,894		30,603	-29,709
	35	1,431		31,108	-29,679
	45	2,380		32,118	-29,738

Tabelle 16b

Extrapoliert man die Kurven $B = f(T)$ bis zur Stelle $B = 0$, so müßte die zugehörige Temperatur zumindest näherungsweise die Thetatemperatur angeben. Auf diese Weise erhält man z.B. für die niedrigste Fraktion (I/10) eine Thetatemperatur von ca. 21°C. Sie liegt also nahe der unteren Meßtemperatur (25°C). Die Absolutwerte von B_H und B_S sind für die Fraktion I/10 besonders groß, wie es auch Messungen an anderen Systemen bei der Thetatemperatur gezeigt haben ⁷⁶⁾. Trägt man die nach dem angegebenen Verfahren ermittelten Thetatempe-

raturen gegen das Molekulargewicht auf, so ergibt sich eine erst sehr stark, später kaum abfallende Kurve, wobei die Werte allerdings erheblich streuen. Untersuchungen von MC INTYRE, O'MARA und KONOUC⁸⁴⁾ am System Polystyrol/Cyclohexan zeigten ebenfalls, daß die Thetatemperatur mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt. Das bestätigen auch unsere Testmessungen (vergl. Kapitel 3.4) am Polystyrol in Cyclohexan. Alle Messungen wurden bei 35°C ausgeführt. Während bei einem Molekulargewicht von $8,27 \cdot 10^4$ B gleich Null ist, tritt bei höheren Molekulargewichten ($2,05 \cdot 10^5$ und $3,47 \cdot 10^6$) ein positiver B-Wert auf, woraus eine niedrigere Thetatemperatur resultiert.

Es wäre für zukünftige Messungen interessant, die Thetatemperatur für die niedrigen Fraktionen zu prüfen. Bei den höheren Molekulargewichten wird man mit einem Lösungsmittelgemisch (zweite Komponente "schlechteres Lösungsmittel" ⁴¹⁾) arbeiten müssen, da die Thetatemperatur wahrscheinlich unter dem Schmelzpunkt des Benzols (5,5°C) liegen wird. Außerdem ist es meßtechnisch am günstigsten, wenn die Thetatemperatur im Bereich von ca. 15 - 50°C liegt. Experimente haben gezeigt, daß sich eine Mischung aus Benzol und m-Xylol für Poly-N-vinyl-carbazol eignen wird. Die Brechungsindices von Benzol und m-Xylol zeigen die für Lichtstreuungsmessungen erforderliche Übereinstimmung ¹⁾. Eine Mischung im Verhältnis 1 : 1 wurde z.B. bei der Fraktion II/1 mit Erfolg angewendet.

6.3 Trägheitsradius

Die mit Hilfe der Lichtstreuungsmethode gemessenen Trägheitsradien zeigt die Tabelle 15 bzw. 17. In Tabelle 17 sind außerdem die Fadenendenabstände angegeben, wie sie sich nach der Beziehung von DEBYE (30) für 25°C ergeben, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Gleichung (30) exakt nur bei der Thetatemperatur gilt. Die Fraktionen I/4, I/5 und I/10 streuen winkelnunabhängig, und Moleküldimensionen lassen sich aus diesem Grunde nicht angeben. In Abbildung 25 sind die gemessenen Trägheitsradien in Abhängigkeit von der Temperatur für die verschiedenen Molekulargewichte aufgetragen. Aus dieser Darstellung ist deutlich zu ersehen, wie sich die Knäuel mit steigender Temperatur ausdehnen. Es scheint eine lineare Abhängigkeit zu bestehen, wodurch bei Kenntnis der Thetatemperatur die Bestimmung des Expansionskoeffizienten möglich wäre, ohne daß der Trägheitsradius bei der Thetatemperatur gemessen würde.

PVCA	$\bar{M}_{LS}$	$[\eta]$ [cm ³ g ⁻¹]	$(\bar{r}_z^2)^{1/2}$ [Å]	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ [Å]	Φ · 10 ⁻²⁴
III/1	4 550 000	223	1444	3535	0,34
III/5	2 600 000	179	1034	2532	0,42
III/5,3	2 070 000	156	864	2115	0,50
III/6,1	1 070 000	104	666	1630	0,38
III/6	847 000	89,6	615	1505	0,33
II/1	324 000	49,9	382	935	0,29
II/2	136 000	34,6	218	534	0,48

Tabelle 17

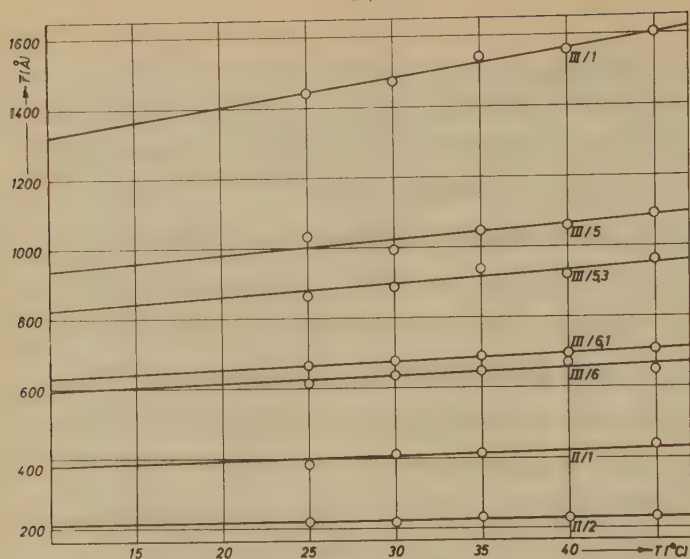


Abb. 25

Wie in Kapitel 2.41 erwähnt handelt es sich bei den mit Hilfe der Lichtstreuung ermittelten Trägheitsradien um z-Mittel ($\overline{r_z^2}^{1/2}$). Um daraus den Gewichtsduchschnitt ($\overline{r_w^2}^{1/2}$) zu berechnen, leiteten ALTGELT und SCHULZ⁸⁵⁾ unter Berücksichtigung der Arbeiten von ZIMM⁷⁾ die folgende Beziehung ab:

$$(54) \quad (\overline{r_w^2})^{1/2} = (\overline{r_z^2} \frac{1+U}{1+2U})^{1/2},$$

wenn die Uneinheitlichkeit U nach der Gleichung (47) definiert ist. Die Zahlenmittel der Molekulargewichte der vermessenen Fraktionen des Poly-N-vinyl-carbazols sind noch unbekannt und daher ist es nicht möglich, mit Hilfe der Uneinheitlichkeit U ($\overline{r_w^2})^{1/2}$ zu bestimmen.

Da Messungen bei der Thetatemperatur fehlen, ist eine

Prüfung der Gleichung (39) von DEBYE und BUECHE 39, 51) nur mit Hilfe der von PTITSYN und EISNER 57) (vergl. Kapitel 2.42) weiterentwickelten Form möglich. Für ϵ ergibt sich nach Gleichung (42) 0,053. Daraus berechnet sich nach PTITSYN und EISNER die Funktion $\Phi(\epsilon)$ zu $2,46 \cdot 10^{23}$. Setzt man dieses $\Phi(\epsilon)$ in Gleichung (44) ein, so ergibt sich mit Gleichung (41)

$$[\eta] = 3,84 \cdot 10^{24} \frac{(\overline{r^2})^{3/2}}{M}.$$

Eine Prüfung dieser Beziehung ist mit den vorliegenden Meßdaten möglich. Tabelle 17 enthält die Φ -Werte, wie sie sich für 25°C aus

$$(55) \quad \Phi = \frac{[\eta] \cdot M}{(\overline{r^2})^{3/2}}$$

ergeben. Das Ergebnis zeigt, daß Φ fast eine Zehnerpotenz kleiner ausfällt, als es sich nach PTITSYN und EISNER 57) unter Verwendung der Gleichung (41) nach PETERLIN 56) errechnet.

Im Vergleich zu anderen Systemen 7, 14, 42, 55, 86, 87) sind die Trägheitsradien beim Poly-N-vinyl-carbazol groß, was die Ursache für die niedrigen Φ -Werte sein könnte. Es wäre zu prüfen, ob das eine Eigenschaft des Poly-N-vinyl-carbazols ist, etwa bedingt durch den großen Carbazolring an der Vinylkette, oder ob die Uneinheitlichkeit U nicht klein genug ist. Nach Kapitel 2.41 werden bei der Lichtstreuung r_z -Werte gemessen. Sind die

Fraktionen uneinheitlich, dann wird $r_w < r_z$. Das hätte eine Vergrößerung des Wertes für $\bar{\phi}$ zur Folge. Letztere Überlegung steht allerdings im Widerspruch zu den Beobachtungen in Kapitel 6.1.

Trägt man im doppeltlogarithmischen Netz entsprechend der Gleichung (28) den Fadenendenabstand gegen das Molekulargewicht auf, so ergibt sich zahlenmäßig aus Abbildung 26 für 25°C in Benzol die folgende Beziehung

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 0,86 \cdot M^{0,54} .$$

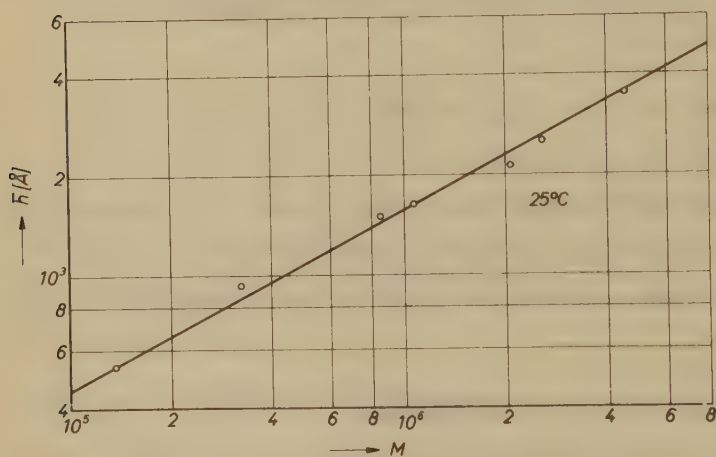


Abb. 26

Damit wird erneut an dem untersuchten System bestätigt, daß bei positivem zweiten Virialkoeffizienten der Exponent von M in der KUHNschen Gleichung größer als 0,5 ist.

7. Zusammenfassung

1. Durch Lichtstreuungsmessungen wurde eine Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung für unverzweigtes Poly-N-vinyl-carbazol in Benzol bei 25°C aufgestellt:

$$[\eta] = 3,35 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,58}$$

Ihr Gültigkeitsbereich liegt zwischen $1 \cdot 10^4$ und $3 \cdot 10^6$.

2. Die Steigungskonstanten in den Viskositätsgleichungen von HUGGINS bzw. SCHULZ-BLASCHKE sind höher als die an anderen synthetischen Polymeren bestimmten Mittelwerte.
3. Lichtstreuungsmessungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25 und 45°C ergaben die Temperatur- und Molekulargewichtsabhängigkeit des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten. Daraus wurden die Enthalpie- und Entropieterme der zweiten osmotischen Virialkoeffizienten berechnet.
4. Das System Poly-N-vinyl-carbazol/Benzol ist endotherm.
5. Die durch Extrapolation ermittelte Thetatemperatur sinkt mit wachsendem Molekulargewicht.
6. Im Vergleich zu anderen Systemen wurden große Trägheitsradien gemessen. Dadurch ergeben sich Abweichungen von der von FLORY als konstant angesehenen Größe ϕ .

7. Messungen im Temperaturbereich zwischen 25 und 45°C zeigen eine lineare Abhängigkeit der Trägheitsradien von der Temperatur.

8. Übersicht über häufig verwendete Formelzeichen

R_{ϑ}	Intensität der Streustrahlung im Einheitsvolumen bei Einheitsabstand für die Primärstrahlintensität 1, abhängig vom Beobachtungswinkel ϑ und der Lichtwellenlänge in der Lösung λ .
c	Konzentration des Hochpolymeren im Lösungsmittel
k	Stoffkonstante nach Gleichung (2)
M	Molekulargewicht des hochmolekularen Stoffes
B, C bzw. A_2, A_3	Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes
R	Allgemeine Gaskonstante
T	Absolute Temperatur
N_L	LOSCHMIDTsche Zahl
n_1	Brechungsindex des Lösungsmittels
dn/dc	Brechungsinkrement des Polymeren im Lösungsmittel
λ_0	Wellenlänge des Primärlichtes im Vakuum
f	CABANNESscher Faktor nach Gleichung (3)
Δu	Depolarisationsgrad
$P(\vartheta)$	Streufunktionen nach Gleichungen (4) und (5)
$Q(\vartheta)$	
$\eta_{rel.}$	Relative Viskosität
$\eta_{spez.}$	Spezifische Viskosität
η	Viskosität der Lösung
η_0	Viskosität des Lösungsmittels

$[\eta]$	Grenzviskositätszahl
$\left. \begin{matrix} k_{SB} \\ k_H \end{matrix} \right\}$	Konstanten nach Gleichungen (8) und (9)
π	Osmotischer Druck
$\Delta\mu_1$	Chemisches Potential des Lösungsmittels
v_1	Partielles Molvolumen des Lösungsmittels in der Lösung
ΔH_1	Differentielle Verdünnungswärme des Lösungsmittels
ΔS_1	Differentielle Verdünnungsentropie des Lösungsmittels
id. (Index)	Ideal
B'	Temperaturableitung des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten dB/dT
Θ	Thetatemperatur
E (Index)	Exzeßgrößen
h	Länge eines Moleküls (Fadenendenabstand)
A	Länge eines statistischen Kettensegments
N	Zahl der Kettensegmente
n	Zahl der Monomeren pro Kettensegment
P	Polymerisationsgrad
r	Trägheitsradius
α	Expansionskoeffizient nach Gleichung (31)
ϕ	Konstante nach Gleichung (39)
U	Uneinheitlichkeit nach Gleichung (47)

9. Literaturverzeichnis

- 1) SPRINGER, J., Diplomarbeit FU Berlin (1959)
- 2) DEBYE, P., J.appl. Physics 15, 338 (1944)
- 3) CABANNES, J., La Diffusion Moléculaire de la Lumière, Presses. Univ. de France, Paris (1929)
- 4) KRISHNAN, R.S., Proc. Indian Acad. Sci., Sect.A 1, 782 (1935); Kolloid-Z. 84, 2 (1938)
- 5) SMOLUCHOWSKI, v. M., Ann. Physik 25, 205 (1908)
- 6) EINSTEIN, A., Ann. Physik 33, 1275 (1910)
- 7) ZIMM, B.H., J.chem. Physics 16, 1093, 1099 (1948)
- 8) FLORY, P.J. u. A.M. BUECHE, J.Polymer Sci. 27, 219 (1958)
- 9) SCHULZ, G.V. u. F. BLASCHKE, J.prakt. Chem. 158, 130 (1941)
- 10) HUGGINS, M.L., J.Amer.chem. Soc. 64, 2716 (1942)
- 11) SCHULZ, G.V. u. G. SING, J.prakt. Chem. 161, 161 (1943)
- 12) HUSEMANN, E. u. G.V. SCHULZ, Z.physik. Chem., Abt. B 52, 1 (1942)
- 13) MÜNSTER, A., Z.physik. Chem. 197, 17 (1951)
- 14) SCHULZ, G.V. u. A. HORBACH, Makromolekulare Chem. 29, 93 (1959)
- 15) FLORY, P.J., J.chem. Physics 13, 453 (1945)
- 16) ZIMM, B.H., J.chem. Physics 14, 164 (1946)
- 17) SCHULZ, G.V., Z.physik. Chem., Abt. A 176, 317 (1936)
- 18) BAWN, C.E.H., FREEMAN, R.F.J. u. A.R. KAMALIDDIN, Trans. Faraday Soc. 46, 862 (1950)
- 19) SCHULZ, G.V. u. G. MEYERHOFF, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 545 (1952)
- 20) SCHULZ, G.V. u. H. MARZOLPH, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 211 (1954)

- 21) FLORY, P.J. u. W.R. KRIGBAUM, J.chem. Physics 18, 1086 (1950)
- 22) ZIMM, B.H., STOCKMAYER, W.H. u. M. FIXMAN, J.chem. Physics 21, 1716 (1953)
- 23) MÜNSTER, A., Makromolekulare Chem. 2, 227 (1948)
- 24) MÜNSTER, A., Trans. Faraday Soc. 49, 1 (1953)
- 25) MÜNSTER, A., "Statistische Thermodynamik hochmolekularer Lösungen" in "Die Physik der Hochpolymeren Bd. II" (H.A. Stuart, Springer-Verlag, Berlin (1953))
- 26) ISIHARA, A. u. R. KOYAMA, J.chem. Physics 25, 712 (1956)
- 27) KOYAMA, R., J.Polymer Sci. 35, 247 (1959)
- 28) OROFINO, T.A. u. P.J. FLORY, J.chem. Physics 26, 1067 (1957)
- 29) KURATA, M. u. H. YAMAKAWA, J.chem. Physics 29, 311 (1958)
- 30) SOTOBAYASHI, H. u. K. UEBERREITER, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck
- 31) REIK, H.G. u. F. GEBERT, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 458 (1954)
- 32) SCHULZ, G.V. u. H. DOLL, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 248 (1952)
- 33) SCHULZ, G.V. u. H.-J. CANTOW, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 517 (1956)
- 34) SCHULZ, G.V. u. H. HELLFRITZ, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 835 (1953)
- 35) CANTOW, H.-J., Z.physik. Chem. (Frankfurt/M.) 7, 58 (1956)
- 36) SCHULZ, G.V. u. H. DOLL, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 841 (1953)
- 37) SCHULZ, G.V., INAGAKI, H. u. R. KIRSTE, Z.physik. Chem. (Frankfurt/M.) 24, 390 (1960)
- 38) KUHN, W., Kolloid-Z. 68, 2 (1934)
- 39) DEBYE, P. u. A. M. BUECHE, J.chem. Physics 16, 573 (1948)

- 40) DEBYE, P., J.chem. Physics 14, 636 (1946)
- 41) SCHULZ, G.V., Angew. Chem. 64, 553 (1952)
- 42) SCHULZ, G.V. u. R. KIRSTE, Z.physik. Chem. (Frankfurt/M.) 30, 171 (1961)
- 43) FOX, T.G. u. P.J. FLORY, J.physic. Colloid Chem. 53, 197 (1949)
- 44) FLORY, P.J., J.chem. Physics 17, 303 (1949)
- 45) FLORY, P.J., Principles of Polymer Chemistry, New York (1953)
- 46) SCHULZ, G.V., CANTOW, H.-J. u. G. MEYERHOFF, J.Polymer Sci. 10, 79 (1953)
- 47) MEYERHOFF, G., J.Polymer Sci. 29, 399 (1958)
- 48) DEBYE, P., J.physic. Colloid Chem. 51, 18 (1947)
- 49) KUHN, H., Helv.chim. Acta 29, 432 (1946)
- 50) KIRKWOOD, J.G. u. J. RISEMAN, J.chem. Physics 16, 565 (1948)
- 51) DEBYE, P., J.chem. Physics 14, 636 (1946)
- 52) FLORY, P.J. u. T.G. FOX, J.Amer.chem. Soc. 73, 1904 (1951)
- 53) FOX, T.G. u. P.J. FLORY, J.Amer.chem. Soc. 73, 1915 (1951)
- 54) SCHULZ, G.V., Makromolekulare Chem. 10, 158 (1953)
- 55) KUNST, E.D., Dissertation, Groningen (1950)
- 56) PETERLIN, A., J.chem. Physics 23, 2464 (1955)
- 57) PTITSYN, O.B. u. Y.Y. EISNER, J.phys. Chem. (Moskau) 32, 2464 (1958)
- 58) MEYERHOFF, G., Fortschr. Hochpolymeren-Forsch. 3, 59 (1961)
- 59) KURATA, M. u. H. YAMAKAWA, J.chem. Physics 29, 311 (1958)

- 60) CANTOW, H.-J. u. G.V. SCHULZ, Z.physik. Chem. (Frankfurt/M.) 1, 365 (1954)
- 61) HERMANS, J.J. u. S. LEVINSON, J.opt. Soc. America 41, 460 (1951)
- 62) KIRSTE, R. u. G.V. SCHULZ, Z.physik. Chem. (Frankfurt/M.) 27, 301 (1961)
- 63) BRICE, B.A. u. M. HALWER, J.opt. Soc. America 41, 1033 (1951)
- 64) BROWNS, C.A. u. F.W. ZERBAN, "Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis", 3. Aufl., Wiley, New York (1941) S. 1206, Tab. 6
- 65) UMSTÄTTER, H., "Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie", Springer-Verlag, Berlin (1952)
- 66) SCHULZ, G.V., Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 43, 479 (1937)
- 67) SCHULZ, G.V. u. H.-J. CANTOW, "Viskosimetrische Methode" in Houben-Weyl, "Methoden der Org. Chemie", 4. Aufl., Bd. III,1, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1955)
- 68) THURMOND, C.D., J.Polymer Sci. 8, 607 (1952)
- 69) I.U.P.A.C., J.Polymer Sci. 10, 129 (1953)
- 70) ATLAS, S.M., I.U.P.A.C. (Privatmitteilung), Veröffentlichung demnächst
- 71) DAVIDGE, H., J.appl. Chem. 9, 241 (1959)
- 72) DBP. 931731; 936421 (1955), BASF, Erf.: H. Fikentscher und R. Fricker
- 73) DAVIDGE, H., J.appl. Chem. 9, 553 (1959)
- 74) UEBERREITER, K., ORTHMANN, H.-J. u. G. SORGE, Makromolekulare Chem. 8, 21 (1952)
- 75) JACOBI, H.R., Kunststoffe 43, 381 (1953)
- 76) CANTOW, H.-J., Z.physik. Chem. (Frankfurt/M.) 7, 58 (1956)

- 77) BRUNS, W., Dissertation, FU Berlin (1963)
- 78) SCHULZ, G.V., Z.physik. Chem., Abt. B. 43, 25 (1939)
- 79) ALFREY, T., GOLDBERG, A.J. u. J.A. PRICE, J.Colloid Sci. 5, 251 (1950)
- 80) STOCKMAYER, W.H., J.Polymer Sci. 15, 595 (1955)
- 81) CASASSA, E.F., J.chem. Physics 31, 800 (1959)
- 82) SCHULZ, G.V. u. H. CRAUBNER, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 301 (1959)
- 83) SCHULZ, G.V. u. A. MÜNSTER, Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden (1959)
- 84) MC INTYRE, D., O'MARA, J.H. u. B.C. KONOUCHE, J.Amer. chem. Soc. 81, 3498 (1959)
- 85) ALTGELT, K. u. G.V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. 36, 209 (1960)
- 86) OUTER, P., CARR, C.J. u. B.H. ZIMM, J.chem. Physics 18, 830 (1950)
- 87) HENGSTENBERG, J., Makromolekulare Chem. 6, 127 (1951)

Lebenslauf

Am 19. Februar 1935 wurde ich, Jürgen Springer, als Sohn des Kaufmanns Heinz Springer und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Igel, in Dresden geboren. Dort besuchte ich vom September 1941 bis zum August 1949 die Volksschule und anschließend den mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig der Oberschule. Im Juni 1953 legte ich mit Erfolg auf der Oberschule Dresden-Nord die Reifeprüfung ab.

Vom September 1953 bis zum Juni 1954 absolvierte ich auf der Freiherr-vom-Stein-Schule in Berlin-Spandau ein 13. Schuljahr, um nach erfolgreichem Ergänzungsabitur zum Wintersemester 1954/55 an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin mit dem Studium der Chemie beginnen zu können. Die Vorprüfung zur Diplomprüfung bestand ich im Wintersemester 1957/58, die Diplomprüfung im Sommersemester 1959, nachdem ich eine Diplomarbeit auf dem Gebiet der physikalischen Chemie der Hochpolymeren unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Kurt Ueberreiter im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft angefertigt hatte. In diesem Institut bin ich seit August 1959 mit den Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

Seit dem Sommersemester 1959 bin ich als Assistent von Herrn Professor Dr. Kurt Ueberreiter an der Freien Universität Berlin tätig.

Meine akademischen Lehrer auf dem Gebiet der Mathematik, Physik und Mineralogie waren die Herren Professoren Zierep, Lassen, Honerjäger und Mehnert. Meine anorganisch-, organisch- und physikalisch-chemische Ausbildung erhielt ich bei den Herren Professoren Jander, Jahr, Schenk, Reuter, Lautsch, Riemschneider, Broser, Stranski, Plieth und insbesondere bei Herrn Professor Ueberreiter.

